

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004年8月12日 (12.08.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/068242 A1(51) 国際特許分類⁷: G03F 7/038, 7/039, H01L 21/027

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/000704

(22) 国際出願日: 2004年1月27日 (27.01.2004)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願2003-25152 2003年1月31日 (31.01.2003) JP

特願2003-45000 2003年2月21日 (21.02.2003) JP

特願2003-62531 2003年3月7日 (07.03.2003) JP

特願2003-125244 2003年4月30日 (30.04.2003) JP

特願2003-157257 2003年6月2日 (02.06.2003) JP

特願2003-195403 2003年7月10日 (10.07.2003) JP

特願2003-426939 2003年12月24日 (24.12.2003) JP

特願2004-17355 2004年1月26日 (26.01.2004) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 東京応化工業株式会社 (TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD.) [JP/JP]; 〒211-0012 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 Kanagawa (JP).

(72) 発明者: および

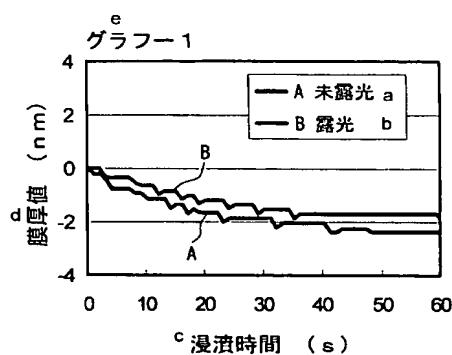
(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 平山 拓 (HIRAYAMA, Taku) [JP/JP]; 〒211-0012 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社

内 Kanagawa (JP). 羽田 英夫 (HADA, Hideo) [JP/JP]; 〒211-0012 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP). 藤村 悟史 (FUJIMURA, Satoshi) [JP/JP]; 〒211-0012 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP). 岩井 武 (IWAI, Takeshi) [JP/JP]; 〒211-0012 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP). 佐藤 充 (SATO, Mitsu) [JP/JP]; 〒211-0012 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP). 高須 亮一 (TAKASU, Ryol) [JP/JP]; 〒211-0012 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP). 立川 俊和 (TACHIKAWA, Toshikazu) [JP/JP]; 〒211-0012 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP). 岩下 淳 (IWASHITA, Jun) [JP/JP]; 〒211-0012 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP). 石塚 啓太 (ISHIDUKA, Keita) [JP/JP]; 〒211-0012 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP). 山田 知幸 (YAMADA, Tomotaka) [JP/JP]; 〒211-0012 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP). 高山 寿一 (TAKAYAMA, Toshikazu) [JP/JP]; 〒211-0012 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP). 吉田 正昭

(続葉有)

(54) Title: RESIST COMPOSITION

(54) 発明の名称: レジスト組成物



c...IMMERSION PERIOD OF TIME (s)
d...FILM THICKNESS (nm)
a...UNEXPOSED
b...EXPOSED
e...GRAPH 1

WO 2004/068242 A1

酸の作用によりアルカリ可溶性が増大する樹脂成分(A)と、酸発生剤成分(B)と、有機溶剤(C)とを含み、前記(A)成分は、(a1)酸解離性溶解抑制基を有する(メタ)アクリル酸エステルから誘導される構成単位を有し、かつ(a0)(a0-1)ジカルボン酸の無水物含有構成単位及び(a0-2)フェノール性水酸基含有構成単位を有さないポジ型レジスト組成物。

(57) Abstract: A resist composition for use in an immersion lithography process which satisfies a specific parameter; a positive resist composition which comprises a resin component (A) having a dissolution-suppressing group being dissociated by an acid and thus exhibiting enhanced solubility in an alkali by the action of an acid, an acid generating component (B) and an organic solvent (C), wherein the (A) component (a1) has a constituting unit derived from a (meth)acrylate ester having a dissolution-suppressing group being dissociated by an acid and (a0) has no organic constituting unit (a0-1) containing an anhydride of a dicarboxylic acid and no organic constituting unit (a0-2) containing a phenolic hydroxyl group; and a method for forming a resist pattern which comprises using the above resist composition. The resist composition is resistant to a solvent used in an immersion lithography process, and also is excellent in sensitivity and in the form of a resist pattern profile.

(57) 要約: イマージョンリソグラフィ工程において使用される溶媒に対して安定であり、感度、レジストパターンファイル形状に優れる、レジスト組成物、及びこれらレジスト組成物を用いるレジストパターンの形成方法が提供される。所定のパラメータに該当するレジスト組成物、または酸解離性溶解抑制基を有し、

カルボン酸の無水物含有構成単位及び(a0-2)フェノール性水酸基含有構成単位を有さないポジ型レジスト組成物。

BEST AVAILABLE COPY



(YOSHIDA,Masaaki) [JP/JP]; 〒211-0012 神奈川県川崎市 中原区中丸子 150 番地 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 棚井 澄雄, 外(TANAI,Sumio et al.); 〒104-8453 東京都中央区八重洲2丁目3番1号 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ヨーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 國際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明細書

レジスト組成物

技術分野

本発明は、イマージョン（immersion）リソグラフィー（浸漬露光）工程を含むレジストパターン形成方法に用いられるポジ型又はネガ型のレジスト組成物、およびこれらのレジスト組成物を用いるレジストパターンの形成方法に関する。

背景技術

半導体デバイス、液晶デバイス等の各種電子デバイスにおける微細構造の製造には、リソグラフィー法が多用されているが、デバイス構造の微細化に伴って、リソグラフィー工程におけるレジストパターンの微細化が要求されている。

現在では、リソグラフィー法により、例えば、ArFエキシマレーザーを用いた最先端の領域では、線幅が90nm程度の微細なレジストパターンを形成することが可能となっているが、今後はさらに微細なパターン形成が要求される。

このような90nmより微細なパターン形成を達成させるためには、露光装置とそれに対応するレジストの開発が第1となる。露光装置においては、F₂レーザー、EUV（極端紫外光）、電子線、X線等の光源波長の短波長化やレンズの開口数（NA）大口径化等が一般的である。

しかしながら、光源波長の短波長化は高額な新たな露光装置が必要となるし、また、高NA化では、解像度と焦点深度幅がトレードオフの関係にあるため、解像度を上げても焦点深度幅が低下するという問題がある。

そのような中、イマージョンリソグラフィーという方法が報告されている（例えば、非特許文献1、非特許文献2、非特許文献3参照）。この方法は、露光時に、従来は空気や窒素等の不活性ガスであったレンズとウェーハ上のレジスト層との間の部分を空気の屈折率よりも大きい屈折率を有する溶媒、例えば、純水またはフッ素系不活性液体等の溶媒で満たすものである。このような溶媒で満たすことにより、同じ露光波長の光源を用いてもより短波長の光源を用いた場合や高

NAレンズを用いた場合と同様に、高解像性が達成されると同時に焦点深度幅の低下もないと言われている。

このようなイマージョンリソグラフィーを用いれば、現在ある装置に実装されているレンズを用いて、低コストで、より高解像性に優れ、かつ焦点深度にも優れるレジストパターンの形成を実現できるため、大変注目されている。

(非特許文献1) ジャーナルオブバキュームサイエンステクノロジー (Journal of Vacuum Science & Technology B) (米国)、1999年、第17巻、6号、3306-3309頁。

(非特許文献2) ジャーナルオブバキュームサイエンステクノロジー (Journal of Vacuum Science & Technology B) (米国)、2001年、第19巻、6号、2353-2356頁。

(非特許文献3) プロシードィングスオブエスペーイイー (Proceedings of SPIE) (米国) 2002年、第4691巻、459-465頁。

上記のようにイマージョンリソグラフィーの長所は多額な設備投資を必要とする半導体素子の製造において、コスト的にも解像度等のリソグラフィ特性的にも半導体産業に多大な効果を与えることが予想される。しかしながら、上述のように露光時にレジスト層が溶媒に接触することになるため、レジスト層の変質が起つたり、また、レジストから溶媒へ悪影響を及ぼす成分が滲出することにより溶媒の屈折率を変化させイマージョンリソグラフィーの本来の長所が損なわれるなどの問題点があり、従来の通常露光プロセスと同程度に良好なレジストパターンが形成されるか、まだまだ未知な点が多い。実際、従来のある種のKrF用レジストやArF用レジスト組成物をイマージョンリソグラフィーに適用したところ、溶媒の影響を受け、感度劣化や得られるレジストパターンがT-トップ形状となるなどレジストパターンの表面の荒れ（プロファイル形状劣化）、或いはレジストパターンが膨潤するという問題があった。

発明の開示

本発明は、かかる従来技術の問題点に鑑みてなされたものであり、イマージョ

ンリソグラフィーの長所である解像度および焦点深度の向上を損なうことなく、イマージョンリソグラフィー工程において使用される溶媒の悪影響を受けにくく、感度、レジストパターンプロファイル形状に優れる、イマージョンリソグラフィー工程を含むレジストパターン形成方法に用いられるポジ型又はネガ型レジスト組成物、及びこれらのレジスト組成物を用いるレジストパターンの形成方法を提供することを課題とする。

本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意検討した結果、以下のような手段により、上記課題を解決することを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明の第一の態様 (aspect) は、浸漬露光する工程を含むレジストパターン形成方法に用いられるレジスト組成物であって、該レジスト組成物を用いて形成した塗膜を露光して又は未露光のまま水に浸漬し、次いで該浸漬状態で水晶振動子法により該塗膜の膜厚の変化を測定したとき、露光後塗膜と未露光後塗膜の両方において、それらの塗膜の測定開始から 10 秒間以内の最大の膜厚増加量が 1.0 nm 以下であることを特徴とするレジスト組成物である。

また、本発明第二の態様 (aspect) は、浸漬露光する工程を含むレジストパターン形成方法に用いられるレジスト組成物であって、波長 193 nm の光源を用いた通常露光のリソグラフィー工程により 130 nm のラインアンドスペースが 1 対 1 となるレジストパターンを形成したときの感度を X1 とし、他方、同 193 nm の光源を用いた通常露光のリソグラフィー工程において、選択的露光と露光後加熱 (PEB) の間に上記浸漬露光の溶媒をレジスト膜と接触させる工程を加えた模擬的浸漬リソグラフィー工程により同 130 nm のラインアンドスペースが 1 対 1 となるレジストパターンを形成したときの感度を X2 としたとき、 $[(X2 / X1) - 1] \times 100$ の絶対値が 8.0 以下であることを特徴とするポジ型レジスト組成物である。

また、本発明第三の態様 (aspect) は、浸漬露光する工程を含むレジストパターン形成方法に用いられるレジスト組成物であって、波長 193 nm の光源を用いた通常露光のリソグラフィー工程により 160 nm のラインアンドスペースが 1 対 1 となるレジストパターンを形成したときの感度を X1' とし、他方、同 193 nm の光源を用いた通常露光のリソグラフィー工程において、選択的露光と

露光後加熱 (PEB) の間に上記浸漬露光の溶媒をレジスト膜と接触させる工程を加えた模擬的浸漬リソグラフィー工程により同 160 nm のラインアンドスペースが 1 対 1 となるレジストパターンを形成したときの感度を X_2' としたとき、 $[(X_2' / X_1') - 1] \times 100$ の絶対値が 8.0 以下であることを特徴とするネガ型レジスト組成物である。

また、本発明第四の態様 (aspect) は、浸漬露光する工程を含むレジストパターン形成方法に用いられるポジ型レジスト組成物であって、酸解離性溶解抑制基を有し、酸の作用によりアルカリ可溶性が増大する樹脂成分 (A) と、露光により酸を発生する酸発生剤成分 (B) と、(A) 成分及び (B) 成分を溶解する有機溶剤 (C) とを含み、前記 (A) 成分は、(a 1) 酸解離性溶解抑制基を有する (メタ) アクリル酸エステルから誘導される構成単位を有し、かつ (a 0) (a 0-1) ジカルボン酸の無水物含有構成単位および (a 0-2) フェノール性水酸基含有構成単位を有さないことを特徴とするポジ型レジスト組成物である。

また、本発明の第五の態様 (aspect) は、前記第一乃至第四の態様 (aspect) のレジスト組成物を用いるレジストパターンの形成方法であって、浸漬露光する工程を含むことを特徴とするレジストパターンの形成方法である。

なお、本発明者らは、本発明をなすに当たって、浸漬露光工程を含むレジストパターン形成方法に用いるレジスト膜の適性性を評価する方法について、以下のように分析し、その分析結果に基づいて、レジスト組成物およびこの組成物を用いたレジストパターン形成方法を評価した。

すなわち、浸漬露光によるレジストパターン形成性能を評価するには、(i) 浸漬露光法による光学系の性能、(ii) 浸漬溶媒に対するレジスト膜からの影響、(iii) 浸漬溶媒によるレジスト膜の変質、の 3 点が確認できれば、必要十分であると、判断される。

(i) の光学系の性能については、例えば、表面耐水性の写真用の感光板を水中に沈めて、その表面にパターン光を照射する場合を想定すれば明らかに、水面と、水と感光板表面との界面において反射等の光伝搬損失がなければ、後は問題が生じないことは、原理上、疑いがない。この場合の光伝搬損失は、露光光の入射角度の適正化により容易に解決できる。したがって、露光対象であるも

のがレジスト膜であろうと、写真用の感光版であろうと、あるいは結像スクリーンであろうと、それらが浸漬溶媒に対して不活性であるならば、すなわち、浸漬溶媒から影響も受けず、浸漬溶媒に影響も与えないものであるならば、光学系の性能には、なんら変化は生じないと考え得る。したがって、この点については、新たに確認実験するには及ばない。

(ii) の浸漬溶媒に対するレジスト膜からの影響は、具体的には、レジスト膜の成分が液中に溶け出し、浸漬溶媒の屈折率を変化させることである。浸漬溶媒の屈折率が変化すれば、パターン露光の光学的解像性は、変化を受けるのは、実験するまでもなく、理論から確実である。この点については、単に、レジスト膜を浸漬溶媒に浸漬した場合、ある成分が溶け出して、浸漬溶媒の組成が変化していること、もしくは屈折率が変化していることを確認できれば、十分であり、実際にパターン光を照射し、現像して解像度を確認するまでもない。

これと逆に、浸漬溶媒中のレジスト膜にパターン光を照射し、現像して解像性を確認した場合には、解像性の良否は確認可能でも、浸漬溶媒の変質による解像性への影響なのか、レジスト膜の変質による解像性の影響なのか、あるいは両方なのかが、区別できなくなる。

(iii) の浸漬溶媒によるレジスト膜の変質によって解像性が劣化する点については、「選択的露光と露光後加熱（P E B）の間に浸漬溶媒を、例えば、シャワーのようにレジスト膜にかけて接触させる処理を行い、その後、現像し、得られたレジストパターンの解像性を検査する」という評価試験で十分である。しかも、この評価方法では、レジスト膜に浸漬溶媒を直に振りかけることになり、浸漬条件としては、より過酷となる。かかる点についても、完全浸漬状態で露光を行う試験の場合には、解像性の変化が浸漬溶媒の変質による影響なのか、レジスト組成物の浸漬溶媒による変質が原因なのか、あるいは双方の影響により、解像性が変化したのかが判然としない。

前記現象 (ii) と (iii) とは、表裏一体の現象であり、レジスト膜の浸漬溶媒によるパターン形状の悪化や感度劣化などの変質程度を確認することによって、把握できる。従って、(iii) の点についてのみ検証を行なえば (ii) の点に係る検証も含まれる。

このような分析に基づき、浸漬露光プロセスに好適な新たなレジスト組成物から形成されるレジスト膜の浸漬露光適性を、「選択的露光と露光後加熱（P E B）の間に浸漬溶媒を、例えば、シャワーのようにレジスト膜にかけて接触させる処理を行い、その後、現像し、得られたレジストパターンの解像性を検査する」という評価試験（以下、「評価試験 1」という）により、確認した。

さらに、一段と評価試験 1 を進展させた他の評価方法として、実際の製造工程をシミュレートした「露光のパターン光をプリズムによる干渉光をもって代用させて、試料を実際浸漬状態に置き、露光させる構成の試験方法（2 光束干渉露光法）」である評価試験（以下、「評価試験 2」という）も行なって確認した。

さらにレジスト膜と浸漬溶媒の関係について、極微量な膜厚変化を測定する方法として、水晶振動子法（水晶天秤：Quarts Crystal Microbalance を用いた膜厚測定法）による「評価試験 3」により、確認した。

また、本発明において、「通常露光」とは、これまで慣用的に行なわれている、露光装置のレンズとウェーハ上のレジスト層間を空気や窒素等の不活性ガスの状態で露光するものである。「（メタ）アクリル酸」とは、メタクリル酸、アクリル酸の一方または両方を示す。「構成単位」とは、重合体を構成するモノマー単位を示す。「ラクトン単位」とは、単環式または多環式のラクトンから 1 個の水素原子を除いた基である。「リソグラフィー工程」は、通常、レジスト塗布、ブレーキ、選択的露光、露光後加熱、及びアルカリ現像を順次施す工程を含み、場合によっては、上記アルカリ現像後ポストベーク工程を含む。

発明の効果

本発明によれば、イマージョンリソグラフィー工程においてレジストパターンが T-トップ形状となるなどレジストパターンの表面の荒れがなく、感度劣化が小さく、膨潤の小さいレジストパターンプロファイル形状に優れる精度の高いレジストパターンを得ることができる。従って、本発明のレジスト組成物を用いると、イマージョンリソグラフィー工程を含むレジストパターンの形成を効果的に行なうことができる。

図面の簡単な説明

図 1 は、実施例 1 4 の結果を示したグラフである。

図 2 は、実施例 1 5 の結果を示したグラフである。

図 3 は、実施例 1 6 の結果を示したグラフである。

図 4 は、実施例 1 7 の結果を示したグラフである。

図 5 は、実施例 1 8 の結果を示したグラフである。

図 6 は、比較例 7 の結果を示したグラフである。

図 7 は、比較例 8 の結果を示したグラフである。

図 8 は、比較例 9 の結果を示したグラフである。

図 9 は、参考例 1 の結果を示したグラフである。

図 10 は、参考例 2 の結果を示したグラフである。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明について詳細に説明する。

[本発明第一のレジスト組成物]

前記したとおり、本発明の第一の態様 (aspect) は、浸漬露光する工程を含むレジストパターン形成方法に用いられるレジスト組成物であって、該レジスト組成物を用いて形成した塗膜を露光して又は未露光のまま水に浸漬し、次いで該浸漬状態で水晶振動子法により該塗膜の膜厚の変化を測定したとき、露光後塗膜と未露光後塗膜の両方において、それらの塗膜の測定開始から 10 秒間以内の最大の膜厚増加量が 1.0 nm 以下であることを特徴とするレジスト組成物である。

後述の実施例、比較例及びグラフから明らかであるが、上記した最大の膜厚増加量が 1.0 nm 以下のレジスト組成物は、浸漬露光プロセス用レジスト組成物として、極めて好適であり、イマージョンリソグラフィー工程において使用される溶媒の悪影響を受けにくく、感度、レジストパターンプロファイル形状に優れるという効果を有する。該最大の膜厚増加量は、好ましくは 0.8 nm 以下、さらに好ましくは 0.5 nm 以下であり、0 に近ければ近いほどイマージョンリソグラフィーに好適であり、好ましい。

より具体的に、第一の態様 (aspect) について、膜厚値の測定手順にしたがつ

て説明する。

「該レジスト組成物を用いて形成した塗膜」とは、シリコンウェーハのような基板にレジスト組成物を回転塗布法などによって、所定膜厚に塗布し、乾燥させた塗膜をいう。ここで言う「乾燥」とは、レジスト組成物中の溶媒を加熱して揮発させたもので、リソグラフィープロセスにおけるプレベークと同じである。所定膜厚は特に限定されるものではないが、本実施例では 150 nm として評価した。

次に該塗膜を露光して又は未露光のまま水に浸漬する。これは露光部又は未露光部における水の影響による膜厚の変動を観るためである。光源としては各レジストに好適な光源を用いる、例えば、KrF 用レジストであれば、KrF エキシマレーザー (248 nm) を、ArF 用レジストであれば、ArF エキシマレーザー (193 nm) を、F₂ 用レジストであれば、F₂ エキシマレーザー (157 nm) 等を用いる。露光する場合の露光量としては、特に限定されるものではないが、一つの指標として、リソグラフィー法において、目視で確認できる大面積を露光、現像し、その大面積のレジスト膜が現像により消失し基板が確認できる最低の露光量を用いればよい。

そして、該露光部を有する塗膜を設けた基板と、未露光部を有する塗膜を設けた基板とを、それぞれ水に浸漬し、その浸漬状態で水晶振動子法により、各塗膜の膜厚の変化をそれぞれ測定する。水晶振動子法とは、公知の水晶天秤 (Quarts Crystal Microbalance) を用いた膜厚測定法である。この方法により、露光部と未露光部における水に対するレジスト膜の nm オーダーのわずかな膜厚の変化を測定できる。本発明においては、その測定装置としては、リソテックジャパン社製「RDA-QZ3」を用いた。

後述する比較例とその結果を示したグラフ(図6～8)からも明らかなように、浸漬露光プロセス用レジスト組成物として不十分なレジストでは、露光後塗膜と未露光後塗膜の少なくとも一つ、すなわちそれらの塗膜のどちらか或いは両方において、測定開始から 10 秒間以内の最大の膜厚増加量が 1.0 nm を超している。

対して、上記した塗膜の両方において、測定開始から 10 秒間以内の最大の膜

厚增加量が 1. 0 nm 以下となる第一の態様 (aspect) のレジストにおいては、最も微細なレジストパターンで 45 nm のパターンが形成されることが確認されている。

測定開始から 10 秒間としたのは、実際の液浸露光プロセスで要する時間はもっと短いことから、10 秒間内での挙動で判断すれば十分であるからである。逆にこれ以上長い時間で判断しても液浸プロセスからかけ離れ、意味のない数値となる。

最大の膜厚増加量 1. 0 nm 以下とは、露光後塗膜又は未露光後塗膜のそれぞれの塗膜について、浸漬時間を横軸にとり、縦軸に膜厚変化量をとるとグラフが描け、そのグラフから容易に理解される。そのグラフに基づき説明すると、それぞれの塗膜のグラフにおいて、それらの塗膜の両方のグラフにおける最大の膜厚増加量を求め、それが 1. 0 nm 以下という意である。

また、膜厚増加量とは、上記グラフが 0 を基準にしてこれより上方に位置することからわかり、逆に膜厚減少量とは、0 より下方に位置することからわかる。

このようなグラフから、露光後塗膜と未露光後塗膜の膜厚増加量又は減少量が小さく、時間軸に対しなるべく水平なグラフが得られる、すなわち、20 秒経過後、好ましくは 60 秒間経過後でも露光後塗膜と未露光後塗膜の膜厚増加量又は減少量が 2 nm 以下の範囲のものがより好ましい。

特には、実施例 17 や 18 から明らかなように、ノルボルナンラクトンの (メタ) アクリレート単位を含む 3 元ポリマー や ヴーブチロラクトンの (メタ) アクリレート単位を含む 4 元ポリマーを用いたレジスト組成物が好ましい。

[本発明第二のポジ型レジスト組成物と本発明第三のネガ型レジスト組成物]

前記したとおり、本発明の第二の態様 (aspect) は、浸漬露光する工程を含むレジストパターン形成方法に用いられるレジスト組成物であって、波長 193 nm の光源を用いた通常露光のリソグラフィー工程により 130 nm のラインアンドスペースが 1 対 1 となるレジストパターンを形成したときの感度を X1 とし、他方、同 193 nm の光源を用いた通常露光のリソグラフィー工程において、選択的露光と露光後加熱 (PEB) の間に上記浸漬露光の溶媒をレジスト膜と接触させる工程を加えた模擬的浸漬リソグラフィー工程により同 130 nm のライン

アンドスペースが 1 対 1 となるレジストパターンを形成したときの感度を X_2 としたとき、 $[(X_2 / X_1) - 1] \times 100$ の絶対値が 8.0 以下であることを特徴とするポジ型レジスト組成物である。

また、本発明第三の態様 (aspect) は、浸漬露光する工程を含むレジストパターン形成方法に用いられるレジスト組成物であって、波長 193 nm の光源を用いた通常露光のリソグラフィー工程により 160 nm のラインアンドスペースが 1 対 1 となるレジストパターンを形成したときの感度を X_1' とし、他方、同 193 nm の光源を用いた通常露光のリソグラフィー工程において、選択的露光と露光後加熱 (PEB) の間に上記浸漬露光の溶媒をレジスト膜と接触させる工程を加えた模擬的浸漬リソグラフィー工程により同 160 nm のラインアンドスペースが 1 対 1 となるレジストパターンを形成したときの感度を X_2' としたとき、 $[(X_2' / X_1') - 1] \times 100$ の絶対値が 8.0 以下であることを特徴とするネガ型レジスト組成物である。上記定義した絶対値はポジ又はネガレジスト組成物共に 8.0 以下、好ましくは 5 以下、最も好ましくは 3 以下で、0 に近いほどよい。

上に説明したように、本発明者らは、評価試験 1、評価試験 2 及び評価試験 3 の結果から、総合して、第一の態様 (aspect) における最大の膜厚増加量、または第二又は第三の態様 (aspect) における絶対値を有するレジスト組成物は、浸漬露光プロセス用レジスト組成物として、極めて好適であり、イマージョンリソグラフィー工程において使用される溶媒の悪影響を受けにくく、感度、レジストパターンプロファイル形状に優れるという効果を有することを見出した。

本第二及び第三の態様 (aspect) における波長 193 nm の光源を用いた通常露光のリソグラフィー工程とは、波長 193 nm の ArF エキシマレーザーを光源とし、これまで慣用的に行なわれている、露光装置のレンズとウェーハ上のレジスト層間を空気や窒素等の不活性ガスの状態で露光する通常露光により、シリコンウェーハなどの基板上に、通常のリソグラフィ工程、すなわち、レジスト塗布、プレベーク、選択的露光、露光後加熱、及びアルカリ現像を順次施す工程を意味する。場合によっては、上記アルカリ現像後ポストベーク工程を含んでもよいし、基板とレジスト組成物の塗布層との間には、有機系または無機系の反射防

止膜を設けてもよい。

そして、そのような通常露光のリソグラフィー工程により 130 nm のラインアンドスペースが 1 対 1 となるレジストパターン（以下「130 nm L & S」と言う）を形成したときの感度 X_1 とは、130 nm L & S が形成される露光量であり、当業者において頻繁に利用されるものであり、自明である。

念のため、この感度について、一応、説明すると、横軸に露光量をとり、縦軸にその露光量により形成されるレジストライン幅をとり、得られたプロットから最小二乗法によって対数近似曲線を得る。

その式は、 $Y = a \log e (X_1) + b$ で与えられ、ここで、 X_1 は露光量を、 Y はレジストライン幅を、そして a と b は定数を示す。さらに、この式を展開し、 X_1 を表す式へ変えると、 $X_1 = \text{Exp}[(Y - b) / a]$ となる。この式に $Y = 130$ (nm) を導入すれば、計算上の理想的感度 X_1 が算出される。

また、その際の条件、すなわちレジスト塗布の回転数、プレベーク温度、露光条件、露光後加熱条件、アルカリ現像条件もこれまで慣用的に行なわれている条件でよく、130 nm L & S が形成できる範囲で自明である。具体的には、回転数は約 2000 rpm 程度、より具体的には 1000 ~ 4000 rpm 程度であり、プレベーク温度は 70 ~ 140 °C の範囲であり、これによって、レジスト膜厚 80 ~ 250 nm を形成する。露光条件は、波長 193 nm の Ar F エキシマレーザー露光装置ニコン社製又はキャノン社製 (NA=0.60) 等を用いて、マスクを介して露光すればよい。選択的露光におけるマスクとしては、通常のバイナリーマスクを用いる。このようなマスクとしては、位相シフトマスクを用いてもよい。露光後加熱温度は 90 ~ 140 °C の範囲であり、アルカリ現像条件は、2.38 重量% TMAH (テトラメチルアンモニウムヒドロキシド) 現像液により、23 °C にて、15 ~ 90 秒間現像し、その後、水リノスを行う。

さらに、本第二の態様 (aspect) における、模擬的浸漬リソグラフィー工程とは、上記説明した同 193 nm の Ar F エキシマレーザーを光源に用いた通常露光のリソグラフィー工程において、選択的露光と露光後加熱 (PEB) の間に浸漬露光の溶媒をレジスト膜と接触させる工程を加えた工程を意味する。

具体的には、レジスト塗布、プレベーク、選択的露光、浸漬露光の溶媒をレジ

スト膜と接触させる工程、露光後加熱、及びアルカリ現像を順次施す工程である。場合によっては、上記アルカリ現像後ポストベーク工程を含んでもよい。

接触とは基板上に設けた選択的露光後のレジスト膜を浸漬露光の溶媒に浸漬させても、シャワーの様に吹きかけてもかまわない。

そして、そのような模擬的浸漬リソグラフィー工程により、 130 nmL \& S のレジストパターンを形成したときの感度 X_2 とは、上記 X_1 と同様に 130 nmL \& S が形成される露光量であり、当業者においては通常利用されるものである。

また、その際の条件（レジスト塗布の回転数、プレベーク温度、露光条件、露光後加熱条件、アルカリ現像等の条件）も上記 X_1 と同様である。

本第二の態様（aspect）においては、 $[(X_2/X_1) - 1] \times 100$ の絶対値が8.0以下であることが必要であるが、この絶対値とは、 X_2 と X_1 が上記のように求まれば、自明である。本第三の態様（aspect）における X_1' 、 X_2' についても、レジストライン幅が 160 nm となるだけで、 X_1 、 X_2 と全く同様である。当然、 $[(X_2'/X_1') - 1] \times 100$ についても、全く同様である。

絶対値8.0を超えると、浸漬露光プロセス用レジスト組成物として、不適であり、レジストパターンがT-トップ形状となったり、レジストパターンの倒れが生じたりするなどの不具合が生じる。

また、波長 248 nm のKrFエキシマレーザーを用いて評価する場合は、次のようにその露光波長とラインアンドスペースパターンサイズを代えるだけで、同様にその絶対値は8.0以下であることにより、本第二の態様（aspect）と同様な効果を有する。

すなわち、KrFエキシマレーザーの場合は、浸漬露光する工程を含むレジストパターン形成方法に用いられるポジ型レジスト組成物であって、波長 248 nm の光源を用いた通常露光のリソグラフィー工程により 150 nm のラインアンドスペースが1対1となるレジストパターンを形成したときの感度を X_1 とし、他方、同 248 nm の光源を用いた通常露光のリソグラフィー工程において、選択的露光と露光後加熱（PEB）の間に上記浸漬露光の溶媒をレジスト膜と接触

させる工程を加えた模擬的浸漬リソグラフィー工程により同 150 nm のラインアンドスペースが 1 対 1 となるレジストパターンを形成したときの感度を X2 としたとき、 $[(X2 / X1) - 1] \times 100$ の絶対値が 8.0 以下であるとよい。その絶対値は、好ましくは 5 以下、最も好ましくは 3 以下で、0 に近いほどよい。

リソグラフィー工程におけるレジスト塗布、プレベーク、選択的露光、露光後加熱、及びアルカリ現像を順次施す工程は、このラインアンドスペースパターンを形成する際のレジスト膜厚は 300 ~ 400 nm とし、露光光を KrF とする以外は、本第二の態様 (aspect) と同様である。

本発明第一のレジスト組成物、本発明第二のポジ型レジスト組成物及び本発明第三のネガ型レジスト組成物は、特に限定されないが、酸の作用によりアルカリ可溶性が変化する樹脂成分と露光により酸を発生する酸発生剤成分を含有してなる化学增幅型ものが好ましい。この化学增幅型レジストは、これまで KrF 用、ArF 用、F₂ 用、電子線用、X 線用等さまざまなもののが提案されているが、上記絶対値の特定範囲を有する限り限定されない。

該樹脂成分としては、通常、化学增幅型レジスト用のベース樹脂として用いられている、一種又は二種以上のアルカリ可溶性樹脂又はアルカリ可溶性となり得る樹脂を使用することができる。前者の場合はいわゆるネガ型、後者の場合はいわゆるポジ型のレジスト組成物である。

ネガ型の場合、レジスト組成物には、酸発生剤成分と共に架橋剤が配合される。そして、レジストパターン形成時に、露光により酸発生剤成分から酸が発生すると、かかる酸が作用し、アルカリ可溶性の樹脂成分と架橋剤間で架橋が起こり、アルカリ不溶性へ変化する。前記アルカリ可溶性樹脂としては、 α - (ヒドロキシアルキル) アクリル酸、又は α - (ヒドロキシアルキル) アクリル酸の低級アルキルエステルから選ばれる少なくとも一つから誘導される単位を有する樹脂が浸漬露光において、膨潤の少ない良好なレジストパターンが形成でき、好ましい。

また、前記架橋剤としては、例えば、通常は、メチロール基又はアルコキシメチル基、特ににはブトキシメチル基を有するグリコールウリルなどの浸漬露光の溶媒に対して難溶性のアミノ系架橋剤を用いると浸漬露光において、膨潤の少ない良好なレジストパターンが形成でき、好ましい。前記架橋剤の配合量は、アルカ

リ可溶性樹脂100重量部に対し、1～50重量部の範囲が好ましい。

ポジ型の場合は、該樹脂成分はいわゆる酸解離性溶解抑制基を有するアルカリ不溶性のものであり、露光により酸発生剤成分から酸が発生すると、かかる酸が前記酸解離性溶解抑制基を解離させることにより、該樹脂成分がアルカリ可溶性となる。

また、該樹脂成分は、ポジ型、ネガ型のいずれの場合にも、後述する本第四の態様 (aspect) のポジ型レジスト組成物で詳述する (a0) (a0-1) ジカルボン酸の無水物含有構成単位および (a0-2) フェノール性水酸基含有構成単位 (以下、(a0) または (a0) 単位という。) を有さないことが好ましい。この単位を有さないことにより、本第一発明における最大の膜厚増加量が1.0 nm以下とでき、また本第二発明と第三発明における絶対値を8.0以下に調製できるので好ましい。

[ポジ型レジスト組成物]

本第四の態様 (aspect) に係るポジ型レジスト組成物は、浸漬露光する工程を含むレジストパターン形成方法に用いられるポジ型レジスト組成物であって、酸解離性溶解抑制基を有し、酸の作用によりアルカリ可溶性が増大する樹脂成分 (A) と、露光により酸を発生する酸発生剤成分 (B) と、(A) 成分及び (B) 成分を溶解する有機溶剤 (C) とを含み、前記 (A) 成分は、(a1) 酸解離性溶解抑制基を有する(メタ)アクリル酸エステルから誘導される構成単位を有し、かつ (a0) (a0-1) ジカルボン酸の無水物含有構成単位および (a0-2) フェノール性水酸基含有構成単位を有さないことを特徴とするポジ型レジスト組成物である。

かかるポジ型レジスト組成物にあっては、前記 (B) 成分から発生した酸が作用すると、(A) 成分に含まれている酸解離性溶解抑制基が解離し、これによつて (A) 成分全体がアルカリ不溶性からアルカリ可溶性に変化する。

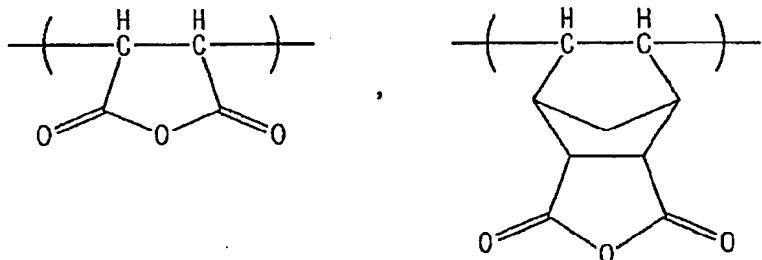
そのため、レジストパターンの形成において、基板上に塗布されたポジ型レジスト組成物に対して、マスクパターンを介して選択的に露光すると、露光部のアルカリ可溶性が増大し、アルカリ現像することができる。

[樹脂成分 (A)]

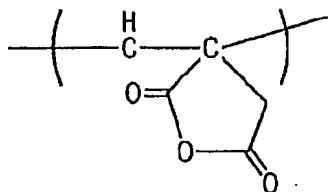
本第四の態様 (aspect) に係るポジ型レジスト組成物において、(A) 成分は、(a 0) (a 0-1) ジカルボン酸の無水物含有構成単位および (a 0-2) フェノール性水酸基含有構成単位 (以下、(a 0) または (a 0) 単位という。) を有さないことが必要である。

本明細書において (a 0-1) ジカルボン酸の酸無水物含有構成単位とは、—C (O) —O—C (O) —構造を有する構成単位をいう。そのようなものとしては、例えば、単環式または多環式の環状酸無水物を含有する構成単位が挙げられ、より具体的には、下記 [化 1] に示す単環又は多環式の無水マレイン酸から誘導される単位、および下記 [化 2] に示すイタコン酸から誘導される単位等が挙げられる。

[化 1]



[化 2]



また、(a 0-2) フェノール性水酸基含有構成単位とは、ベンゼン環やナフタレン環のような芳香族炭化水素環に少なくとも一つの水酸基が結合した基を含む構成単位をいう。そのようなものとしては、例えば、ヒドロキシスチレン単位、(α-メチル)ヒドロキシスチレン単位等が挙げられる。

本第四の態様 (aspect) にかかるポジ型レジスト組成物は、(A) 成分が (a 0)、すなわち (a 0-1) 及び (a 0-2) を含有しないことにより、浸漬露

光（イマージョンリソグラフィー）プロセスにおいても、感度、プロファイル形状に優れるレジストパターンを形成することができる。

このような（a 0）を有するレジスト組成物は浸漬露光プロセスにおいて、レジスト層の変質等の不具合が生じ、このため感度やプロファイル形状が悪化するものと考えられる。

本第四の態様（aspect）に係るポジ型レジスト組成物において、（A）成分は、上記したように（a 0）単位を有さず、酸解離性溶解抑制基を有する（メタ）アクリル酸エステルから誘導される構成単位（以下、（a 1）または（a 1）単位という。）を有する限り、特に限定されない。

ArFエキシマレーザーで露光する用途に適した特性とし、解像性等の特性を向上させる点においては、（メタ）アクリル酸エステルから誘導される構成単位を80モル%以上、好ましくは90モル%以上（100モル%が最も好ましい）含むことが好ましい。

また、（A）成分は、解像性、耐ドライエッチング性、微細なパターンの形状を満足するために、（a 1）単位以外の複数の異なる機能を有するモノマー単位、例えば、以下の構成単位の組み合わせにより構成される。

ラクトン単位を有する（メタ）アクリル酸エステルから誘導される構成単位（以下、（a 2）または（a 2）単位という。）、

アルコール性水酸基含有多環式基を有する（メタ）アクリル酸エステルから誘導される構成単位（以下、（a 3）または（a 3）単位という。）、

前記（a 1）単位の酸解離性溶解抑制基、前記（a 2）単位のラクトン単位、および前記（a 3）単位のアルコール性水酸基含有多環式基のいずれとも異なる多環式基を含む構成単位（以下、（a 4）または（a 4）単位という）。

（a 2）、（a 3）及び／または（a 4）は、要求される特性等によって適宜組み合わせ可能である。

好ましくは、（A）成分が、（a 1）及び（a 2）を含有していることにより、イマージョンリソグラフィー工程において使用される溶媒に対する耐溶解性が大きくなり、解像性およびレジストパターン形状が良好となる。さらに、これら2種の構成単位が（A）成分の40モル%以上、より好ましくは60モル%以上を

占めていることが好ましい。

なお、(a 1)～(a 4) 単位の内、それぞれについて、異なる単位を複数種併用してもよい。

なお、(A) 成分に含まれる、前記(a 1)～(a 4) 単位等の(メタ)アクリル酸エステルから誘導される構成単位において、メタクリル酸エステルから誘導される構成単位と、アクリル酸エステルから誘導される構成単位がともに存在することが、エッティング時の表面荒れや、ラインエッジラフネスが少なく、解像性に優れ、焦点深度幅が広いポジ型レジスト組成物を得る点で好ましい。

ここで言うエッティング時の表面荒れは、上述の溶媒の影響によるレジストパターンの表面荒れ(プロファイル形状の劣化)や、従来の耐ドライエッティング性とは異なり、現像してレジストパターンを形成した後、エッティングしたレジストパターンにおいて、コンタクトホールパターンでは、ホールパターン周囲にひずみとなって表れ、ラインアンドスペースパターンではラインエッジラフネスとして表れるものである。

ラインエッジラフネスは、現像後にレジストパターンに発生するものである。ラインエッジラフネスは、例えばホールレジストパターンではホール周囲に歪みとなって表れるし、ラインアンドスペースパターンでは側面の不均一な凹凸となって表れる。

また、上述の様に、最近の最先端の分野では、90 nm付近、65 nm付近、45 nm付近、あるいはこれら以下の解像度が要求されつつあり、イマージョンリソグラフィーでは、その様な解像度の向上が期待されている。

さらには、焦点深度幅特性を広くすることも望まれている。

(A) 成分において、上述の様にメタアクリル酸エステルから誘導される構成単位とアクリル酸エステルから誘導されるエステルから誘導される構成単位とが共に存在することにより、これらの特性を向上させることができる。

また、この2つの構成単位をともに含むことにより、ディフェクトの低減効果も得られる。ここで、ディフェクトとは、例えばKLAテンコール社の表面欠陥観察装置(商品名「KLA」)により、現像後のレジストパターンの真上から観察した際に検知されるスカムやレジストパターンの不具合全般のことである。

この場合において、当該 (A) 成分中にメタアクリル酸エステルから誘導される構成単位とアクリル酸エステルから誘導される構成単位が含まれていればその形態は特に限定されず、例えば当該 (A) 成分が、・共重合体 (A 1) : メタアクリル酸エステルから誘導される構成単位と、アクリル酸エステルから誘導される構成単位とを含む共重合体、を含むものであってもよいし、・混合樹脂 (A 2) : 少なくともメタアクリル酸エステルから誘導される構成単位を含む重合体と、少なくともアクリル酸エステルから誘導される構成単位を含む重合体との混合樹脂、を含むものであってもよい。なお、この混合樹脂 (A 2) を構成するこれらの重合体の一方あるいは両方が、前記共重合体 (A 1) に相当するものであってもよい。

また、(A) 成分には、他の樹脂成分を配合することもできるが、前記共重合体 (A 1) と前記混合樹脂 (A 2) のいずれか一方、あるいは両方からなるものが好ましい。

また、共重合体 (A 1) と、混合樹脂 (A 2) においては、それぞれ種類の異なるものを 2 種以上組み合わせて用いることもできる。

そして、(A) 成分中のメタアクリル酸エステルから誘導される構成単位とアクリル酸エステルから誘導される構成単位は、メタアクリル酸エステルから誘導される構成単位とアクリル酸エステルから誘導される構成単位のモル数の合計に対して、メタアクリル酸エステルから誘導される構成単位を 10 ~ 85 モル%、好ましくは 20 ~ 80 モル%、アクリル酸エステルから誘導される構成単位を 15 ~ 90 モル%、好ましくは 20 ~ 80 モル%となる様に用いると好ましい。

メタアクリル酸エステルから誘導される構成単位が多すぎると表面荒れの改善効果が小さくなり、アクリル酸エステルから誘導される構成単位が多すぎると解像性の低下を招くおそれがある。

ついで、上記 (a 1) ~ (a 4) 単位について詳細に説明する。

[(a 1) 単位]

(a 1) 単位は、酸解離性溶解抑制基を有する (メタ) アクリル酸エステルから誘導される構成単位である。

(a 1) における酸解離性溶解抑制基は、露光前は (A) 成分全体をアルカリ

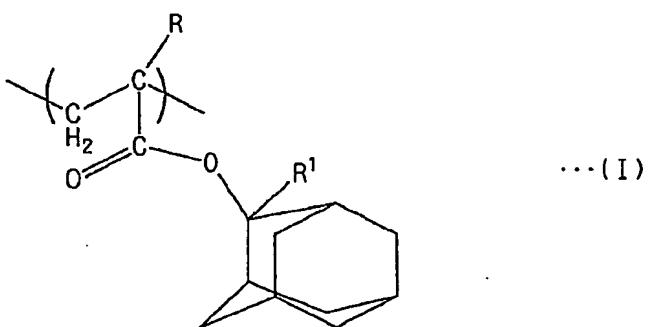
不溶とするアルカリ溶解抑制性を有するとともに、露光後は前記（B）成分から発生した酸の作用により解離し、この（A）成分全体をアルカリ可溶性へ変化させるものであれば特に限定せずに用いることができる。一般的には、（メタ）アクリル酸のカルボキシル基と、環状又は鎖状の第3級アルキルエステルを形成する基、第3級アルコキシカルボニル基、又は鎖状アルコキシアルキル基などが広く知られている。

（a 1）における酸解離性抑制基として、例えば、脂肪族多環式基を含有する酸解離性溶解抑制基を好適に用いることができる。

前記多環式基としては、フッ素原子又はフッ素化アルキル基で置換されていてもよいし、されていなくてもよいビシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどから1個の水素原子を除いた基などを例示できる。具体的には、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロドデカンなどのポリシクロアルカンから1個の水素原子を除いた基などが挙げられる。この様な多環式基は、ArFレジストにおいて、多数提案されているものの中から適宜選択して用いることができる。これらの中でもアダマンチル基、ノルボルニル基、テトラシクロドデカニル基が工業上好ましい。

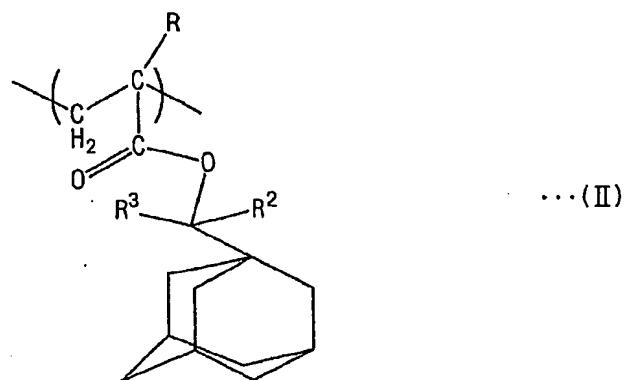
（a 1）として好適なモノマー単位を下記〔化3〕～〔化11〕に示す。

〔化3〕



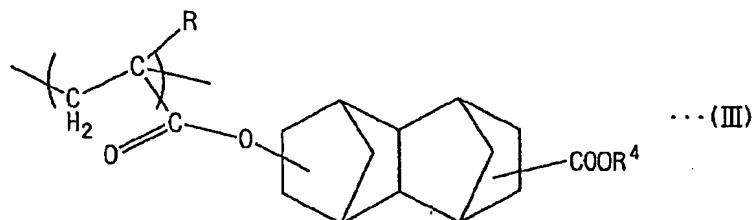
（式中、Rは水素原子又はメチル基、R¹は低級アルキル基である。）

〔化4〕

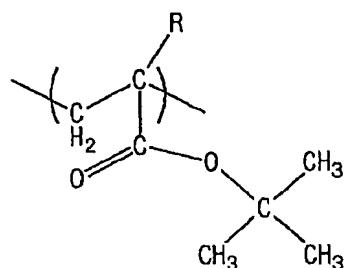


(式中、Rは水素原子又はメチル基、R²及びR³はそれぞれ独立して低級アルキル基である。)

[化5]

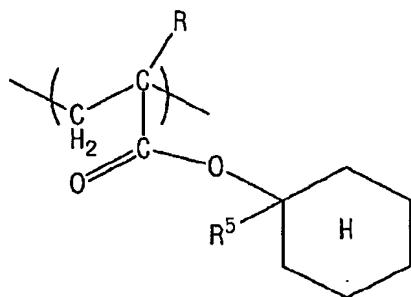
(式中、Rは水素原子又はメチル基、R⁴は第3級アルキル基である。)

[化6]

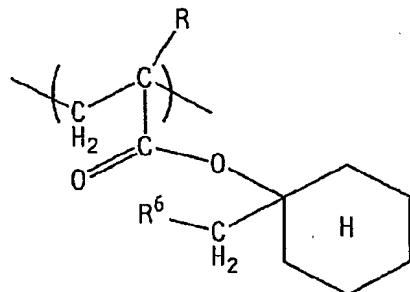


(式中、Rは水素原子又はメチル基である。)

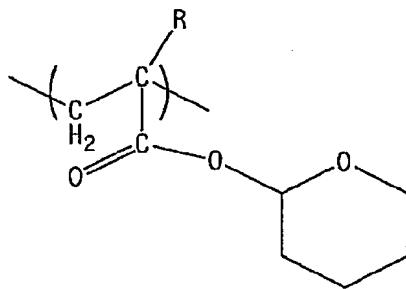
[化7]

(式中、Rは水素原子又はメチル基、R⁵はメチル基である。)

[化 8]

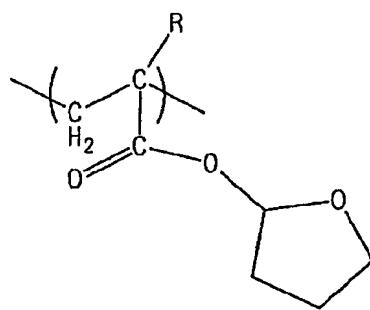
(式中、Rは水素原子又はメチル基、R⁶は低級アルキル基である。)

[化 9]



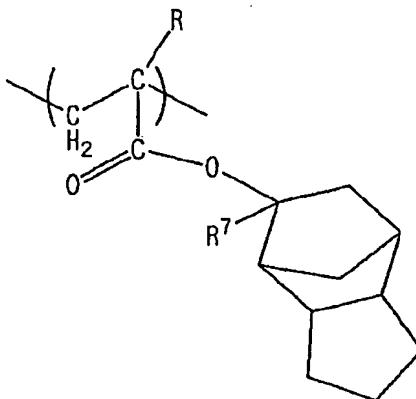
(式中、Rは水素原子又はメチル基である。)

[化 10]



(式中、Rは水素原子又はメチル基である。)

[化11]



(式中、Rは水素原子又はメチル基、R⁷は低級アルキル基である。)

上記R¹～R³およびR⁶～R⁷はそれぞれ、炭素数1～5の低級の直鎖又は分岐状アルキル基が好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基などが挙げられる。工業的には入手の容易性からメチル基又はエチル基が好ましい。

また、R⁴は、tert-ブチル基やtert-アミル基のような第3級アルキル基であり、tert-ブチル基である場合が入手の容易性から工業的に好ましい。

(a 1) 単位として、上記に挙げた中でも、特に一般式(I)、(II)、(III)で表される構成単位は、イマージョンリソグラフィー工程において使用される溶媒に対する耐溶解性に優れ、高解像性に優れるパターンが形成できるため、より好ましい。

[(a 2) 単位]

(a 2) 単位は、ラクトン単位を有するので、レジスト膜と基板の密着性を高めたり、現像液との親水性を高めるために有効であるし、イマージョンリソグラフィー工程において使用される溶媒に対する耐溶解性にも優れる。

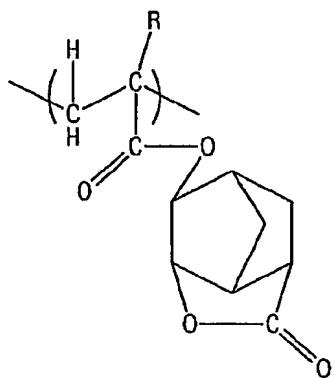
本発明における(a 2)単位は、ラクトン単位を有し、(A)成分の他の構成単位と共に重合可能なものであればよい。

例えば、単環式のラクトン単位としては、 γ -ブチロラクトンから水素原子1つを除いた基などが挙げられる。また、多環式のラクトン単位としては、ラクト

ン含有ポリシクロアルカンから水素原子を1つを除いた基などが挙げられる。このときラクトン単位において、 $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-$ 構造を含む環をひとつ目の環として数える。したがって、ここでは環構造が $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-$ 構造を含む環のみの場合は単環式基、さらに他の環構造を有する場合は、その構造に関わらず多環式基と称する。

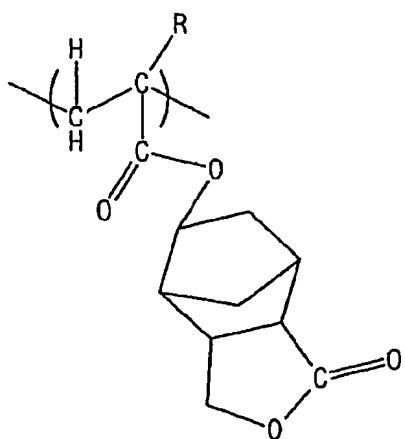
(a 2) として好適なモノマー単位を下記一般式 [化1 2] ~ [化1 4] に示す。

[化1 2]



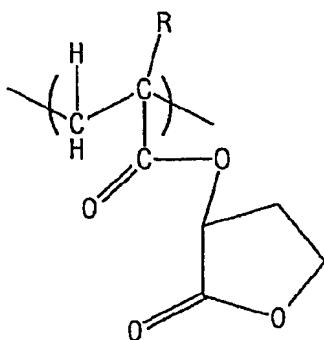
(式中Rは水素原子又はメチル基である)

[化1 3]



(式中Rは水素原子又はメチル基である)

[化14]



(式中Rは水素原子又はメチル基である)

これらの中でも、[化14]に示したような α 炭素にエステル結合を有する(メタ) アクリル酸の γ -ブチロラクトンエステル、又は [化12] や [化13] のようなノルボルナンラクトンエステルが、特に工業上入手しやすく好ましい。

[(a3) 単位]

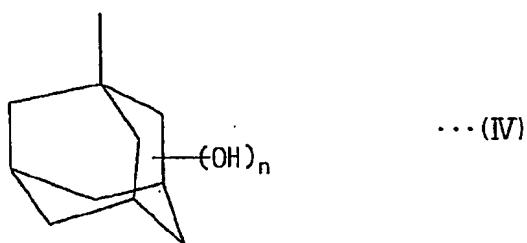
(a3) 単位は、アルコール性水酸基含有多環式基を有する(メタ) アクリル酸エステルから誘導される構成単位である。前記アルコール性水酸基含有多環式基における水酸基は極性基であるため、これを用いることにより (A) 成分全体の現像液との親水性が高まり、露光部におけるアルカリ溶解性が向上するし、イメージングリソグラフィー工程において使用される溶媒に対する耐溶解性にも優れる。従って、(A) 成分が (a3) を有すると、解像性が向上するため好ましい。

そして、(a3) における多環式基としては、前記 (a1) の説明において例示したものと同様の脂肪族多環式基から適宜選択して用いることができる。

(a3) におけるアルコール性水酸基含有多環式基は特に限定されないが、例えば、水酸基含有アダマンチル基などが好ましく用いられる。

さらに、この水酸基含有アダマンチル基が、下記一般式 (IV) で表されるものであると、耐ドライエッティング性を上昇させ、パターン断面形状の垂直性を高める効果を有するため、好ましい。

[化15]

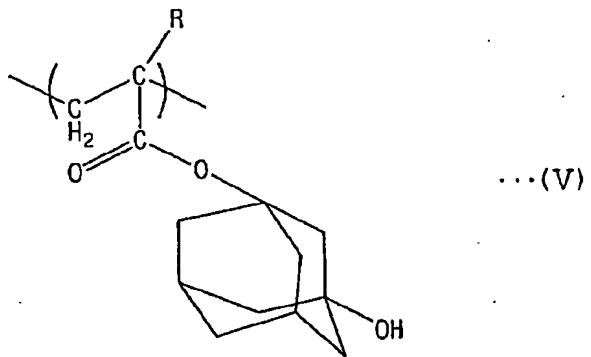


(式中、nは1～3の整数である。)

(a 3) 単位は、上記したようなアルコール性水酸基含有多環式基を有し、かつ(A)成分の他の構成単位と共に重合可能なものであればよい。

具体的には、下記一般式(V)で表される構成単位が好ましい。

[化16]



(式中、Rは水素原子またはメチル基である。)

[(a 4) 単位]

(a 4) 単位において、「前記酸解離性溶解抑制基、前記ラクトン単位、および前記アルコール性水酸基含有多環式基のいずれとも異なる」多環式基とは、(A)成分において、(a 4) 単位の多環式基が、(a 1) 単位の酸解離性溶解抑制基、(a 2) 単位のラクトン単位、及び (a 3) 単位のアルコール性水酸基含有多環式基のいずれとも重複しない多環式基、という意味であり、(a 4) が、(A) 成分を構成している (a 1) 単位の酸解離性溶解抑制基、(a 2) 単位のラクトン単位、及び (a 3) 単位のアルコール性水酸基含有多環式基をいずれも保持し

ていないことを意味している。

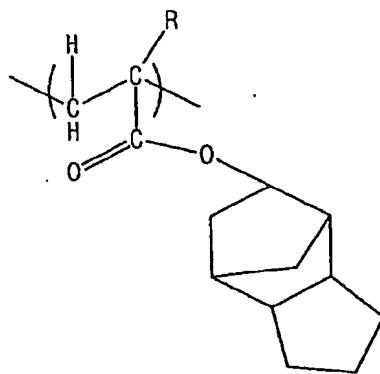
(a 4) 単位における多環式基は、ひとつの (A) 成分において、前記 (a 1) ~ (a 3) 単位として用いられた構成単位と重複しない様に選択されていればよく、特に限定されるものではない。例えば、(a 4) 単位における多環式基として、前記 (a 1) 単位として例示したものと同様の脂肪族多環式基を用いることができ、ArF ポジレジスト材料として従来から知られている多数のものが使用可能である。

特にトリシクロデカニル基、アダマンチル基、テトラシクロドデカニル基から選ばれる少なくとも 1 種以上であると、工業上入手し易いなどの点で好ましい。

(a 4) 単位としては、上記のような多環式基を有し、かつ (A) 成分の他の構成単位と共に重合可能なものであればよい。

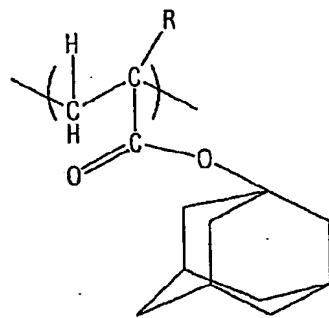
(a 4) の好ましい例を下記 [化 17] ~ [化 19] に示す。

[化 17]



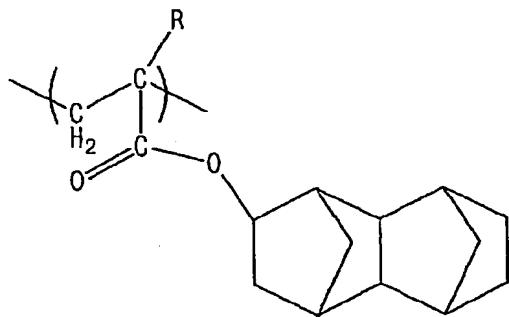
(式中 R は水素原子又はメチル基である)

[化 18]



(式中Rは水素原子又はメチル基である)

[化19]



(式中Rは水素原子又はメチル基である)

本第四の態様 (aspect) のポジ型レジスト組成物において、(A)成分の組成は、該(A)成分を構成する構成単位の合計に対して、(a 1) 単位が20～60モル%、好ましくは30～50モル%であると、解像性に優れ、好ましい。

また、(A)成分を構成する構成単位の合計に対して、(a 2) 単位が20～60モル%、好ましくは30～50モル%であると、解像度、密着性に優れ、好ましい。

また、(a 3) 単位を用いる場合、(A)成分を構成する構成単位の合計に対して、5～50モル%、好ましくは10～40モル%であると、レジストパターン形状に優れ、好ましい。

(a 4) 単位を用いる場合、(A)成分を構成する構成単位の合計に対して、1～30モル%、好ましくは5～20モル%であると、孤立パターンからセミデンスパターンの解像性に優れ、好ましい。

中でも、(A) 成分における前記各構成単位 (a 1) ~ (a 4) のそれぞれの含有量が、(a 1) 20~60モル%、(a 2) 20~60モル%、及び (a 3) 5~50モル%である3元系、又は (a 1) 25~50モル%、(a 2) 25~50モル%、(a 3) 10~30モル%、及び (a 4) 3~25モル%である4元系共重合体を用いたポジ型レジスト組成物が浸漬露光(イマージョンリソグラフィー)プロセスにおいても、感度、プロファイル形状に優れるレジストパターンを形成することができ、好ましい。

また、本発明においては、F₂エキシマレーザー用レジストの樹脂成分も前記 (a 1) 単位を含み、かつ (a 0) 単位を有さない限り、好適に用いることができる。そのようなF₂用レジスト用の樹脂成分とは、例えば(メタ)アクリル酸エステル単位の側鎖にフッ素原子やフルオロアルキル基を有する基を有する単位を含む共重合体である。

本第四の態様 (aspect) における樹脂成分 (A) は、(a 1) および必要に応じて (a 2)、(a 3) および/または (a 4) の各構成単位にそれぞれ相当するモノマーを、アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) のようなラジカル重合開始剤を用いた公知のラジカル重合等によって共重合させることにより、容易に製造することができる。また、HS—CH₂—CH₂—CH₂—C(CF₃)₂—OHのような連鎖移動剤を併用して用いることにより、共重合体の末端に—C(CF₃)₂—OH基を導入した共重合体を用いることもできる。

また、本第一乃至第四の態様 (aspect) における樹脂成分 (A) の質量平均分子量 (ポリスチレン換算、以下同様) は特に限定するものではないが、2000~30000、ネガ型の場合は、2000~20000、好ましくは、4000~15000、ポジ型の場合は、5000~30000、さらに好ましくは8000~20000とされる。この範囲よりも大きいとレジスト溶剤への溶解性が悪くなり、小さいと耐ドライエッチング性やレジストパターン断面形状が悪くなるおそれがある。

樹脂成分 (A) については、第四の態様 (aspect) におけるポジ型レジスト組成物について、これまで詳述したが、該樹脂 (A) 成分は、第一又は第二の態様 (aspect) のポジ型レジスト組成物にも好適に使用できる。

[酸発生剤成分 (B)]

本第一乃至第四の態様 (aspect) において、用いられる酸発生剤成分 (B) としては、従来、化学増幅型レジストにおける酸発生剤として公知のものの中から任意のものを適宜選択して用いることができる。

該酸発生剤のなかでもフッ素化アルキルスルホン酸イオンをアニオンとするオニウム塩が好ましい。好ましい酸発生剤の例としては、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、(4-メトキシフェニル)フェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス (p-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、(4-メトキシフェニル)ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、(4-メチルフェニル)ジフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート、(4-メチルフェニル)ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、(p-tert-ブチルフェニル)ジフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート、ビス (p-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムノナフルオロブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムパールフオロオクタンスルホネート、(4-トリフルオロメチルフェニル)ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、(4-トリフルオロメチルフェニル)ジフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート、トリ (p-tert-ブチルフェニル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリ (p-tert-ブチルフェニル)スルホニウムノナフルオロブタンスルホネートなどのオニウム塩などが挙げられる。

これらの中でも、スルホニウム塩が好ましく、中でもその炭素数 3 以上のフッ素化アルキルスルホン酸イオンをアニオンとするオニウム塩が好ましい。

(B) 成分として、1 種の酸発生剤を単独で用いてもよいし、2 種以上を組み合わせて用いてもよい。

(B) 成分の使用量は、樹脂成分又は (A) 成分 100 質量部に対し、0.5 ~ 30 質量部、好ましくは 1 ~ 10 質量部とされる。0.5 質量部未満ではパタ

ーン形成が十分に行われないし、30質量部を超えると均一な溶液が得られにくく、保存安定性が低下する原因となるおそれがある。

[有機溶剤 (C)]

本第一乃至第四の態様 (aspect) に係るレジスト組成物は、前記樹脂成分又は (A) 成分と前記 (B) 成分と、後述する任意の (D) 成分および/または (E) 成分とを、有機溶剤 (C) に溶解させて製造することができる。

有機溶剤 (C) としては、前記樹脂成分又は (A) 成分と前記 (B) 成分を溶解し、均一な溶液とすることができるものであればよく、従来、化学增幅型レジストの溶剤として公知のものの中から任意のものを1種又は2種以上適宜選択して用いることができる。

有機溶剤 (C) として、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、メチルイソアミルケトン、2-ヘプタノンなどのケトン類や、エチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノアセテート、ジプロピレングリコール、又はジプロピレングリコールモノアセテートのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル又はモノフェニルエーテルなどの多価アルコール類及びその誘導体や、ジオキサンのような環式エーテル類や、乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチルなどのエステル類などを挙げることができる。これらの有機溶剤は単独で用いてもよく、2種以上の混合溶剤として用いてもよい。

特に、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA) と、プロピレングリコールモノメチルエーテル (PGME) 、乳酸エチル (EL) 、又は γ -ブチロラクトン等のヒドロキシ基やラクトンを有する極性溶剤との混合溶剤は、ポジ型レジスト組成物の保存安定性が向上するため、好ましい。PGMEAにELを混合する場合は、PGMEA : ELの質量比が6 : 4 ~ 4 : 6であると好ましい。

PGMEを配合する場合は、PGMEA : PGMEの質量比が8 : 2 ~ 2 : 8、

好ましくは8:2~5:5であると好ましい。

本第一乃至第四の態様 (aspect) に係るレジスト組成物において、有機溶剤 (C) の含有量は、これらレジスト組成物の固形分濃度が3~30質量%となる範囲で、レジスト膜厚に応じて適宜設定される。

[その他の成分]

また、本第一乃至第四の態様 (aspect) に係るレジスト組成物には、レジストパターン形状、引き置き経時安定性 (post exposure stability of the latent image formed by the pattern wise exposure of the resist layer) などを向上させるために、さらに任意の (D) 成分として含窒素有機化合物を配合させることができる。この含窒素有機化合物は、既に多種多様なものが提案されているので、公知のものから任意に用いれば良いが、第2級低級脂肪族アミンや第3級低級脂肪族アミンが好ましい。

ここで、低級脂肪族アミンとは炭素数5以下のアルキルまたはアルキルアルコールのアミンを言い、この第2級や第3級アミンの例としては、トリメチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリペンチルアミン、トリドデシルアミン、トリオオクチルアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリイソプロパノールなどが挙げられるが、特にトリエタノールアミンのようなアルカノールアミンが好ましい。

また、下記一般式 (VI) で表される含窒素有機化合物も好ましく用いることができる。

[化20]



(式中、R¹¹、R¹²は、それぞれ独立して低級アルキレン基、R¹³は低級アルキル基を示す。)

R¹¹、R¹²、R¹³は直鎖、分岐鎖、環状であってもよいが、直鎖、分岐鎖状であることが好ましい。

R¹¹、R¹²、R¹³の炭素数は、分子量調整の観点から、それぞれ1~5、好

ましくは1～3である。 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} の炭素数は同じであってもよいし、異なっていてもよい。 R^{11} 、 R^{12} の構造は同じであってもよいし、異なっていてもよい。

一般式(VI)で表される化合物としては、例えばトリス-(2-メトキシメトキシエチル)アミン、トリス-2-(2-メトキシ(エトキシ)エチル)アミン、トリス-(2-(2-メトキシエトキシ)メトキシエチル)アミン等が挙げられる。中でもトリス-2-(2-メトキシ(エトキシ)エチル)アミンが好ましい。

これらの含窒素有機化合物の中では、とくに上記一般式(VI)で表される化合物が好ましく、特にトリス-2-(2-メトキシ(エトキシ)エチル)アミンがイマージョンリソグラフィー工程において使用される溶媒に対する溶解性が小さく好ましい。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

これらのアミンは、樹脂成分又は(A)成分に対して、通常0.01～2.0質量%の範囲で用いられる。

また、前記(D)成分の配合による感度劣化を防ぎ、またレジストパターン形状、引き置き安定性等の向上の目的で、さらに任意の(E)成分として、有機カルボン酸又はリンのオキソ酸若しくはその誘導体を含有させることができる。なお、(D)成分と(E)成分は併用することもできるし、いずれか1種を用いることもできる。

有機カルボン酸としては、例えば、マロン酸、クエン酸、リンゴ酸、コハク酸、安息香酸、サリチル酸などが好適である。

リンのオキソ酸若しくはその誘導体としては、リン酸、リン酸ジ-n-ブチルエステル、リン酸ジフェニルエステルなどのリン酸又はそれらのエステルのような誘導体、ホスホン酸、ホスホン酸ジメチルエステル、ホスホン酸-ジ-n-ブチルエステル、フェニルホスホン酸、ホスホン酸ジフェニルエステル、ホスホン酸ジベンジルエステルなどのホスホン酸及びそれらのエステルのような誘導体、ホスフィン酸、フェニルホスフィン酸などのホスフィン酸及びそれらのエステルのような誘導体が挙げられ、これらの中で特にホスホン酸が好ましい。

(E)成分は、樹脂成分又は(A)成分100質量部当り0.01～5.0質

量部の割合で用いられる。

本第一乃至第四の態様 (aspect) に係るレジスト組成物には、さらに所望により混和性のある添加剤、例えばレジスト膜の性能を改良するための付加的樹脂、塗布性を向上させるための界面活性剤、溶解抑制剤、可塑剤、安定剤、着色剤、ハレーション防止剤などを適宜、添加含有させることができる。

本第一乃至第四の態様 (aspect) に係るレジスト組成物の製造は、例えば、後述する各成分を通常の方法で混合、攪拌するだけでよく、必要に応じディゾルバー、ホモジナイザー、3本ロールミルなどの分散機を用い分散、混合させてもよい。また、混合した後で、さらにメッシュ、メンブレンフィルターなどを用いてろ過してもよい。

[パターン形成方法]

次に、本発明にかかるレジストパターンの形成方法について説明する。

まずシリコンウェーハ等の基板上に、本発明にかかるレジスト組成物をスピナーなどで塗布した後、プレベーク (PAB処理) を行う。

なお、基板とレジスト組成物の塗布層との間には、有機系または無機系の反射防止膜を設けた2層積層体とすることもできる。

また、レジスト組成物の塗布層上有機系の反射防止膜を設けた2層積層体とすることもでき、さらにこれに下層の反射防止膜を設けた3層積層体とすることもできる。

ここまで工程は、周知の手法を用いて行うことができる。操作条件等は、使用するレジスト組成物の組成や特性に応じて適宜設定することが好ましい。

次いで、上記で得られたレジスト組成物の塗膜であるレジスト層に対して、所望のマスクパターンを介して選択的に浸漬露光 (Liquid Immersion Lithography) を行う。このとき、予めレジスト層と露光装置の最下位置のレンズ間を、空気の屈折率よりも大きい屈折率を有する溶媒で満たすが、さらに、空気の屈折率よりも大きくかつ前記レジスト層の有する屈折率よりも小さい屈折率を有する溶媒で満たした状態で露光を行うことが好ましい。露光に用いる波長は、特に限定されず、ArFエキシマレーザー、KrFエキシマレーザー、F₂レーザー、EUV (極紫外線)、VUV (真空紫外線)、電子線、X線、軟X線などの放射線を用

いて行うことができる。本発明にかかるレジスト組成物は、K r F 又はA r F エキシマレーザー、特にA r F エキシマレーザーに対して有効である。

上記のように、本発明の形成方法においては、露光時に、レジスト層と露光装置の最下位置のレンズ間に、空気の屈折率よりも大きくかつ使用されるレジスト組成物の屈折率よりも小さい屈折率を有する溶媒で満たすことが好ましい。

空気の屈折率よりも大きくかつ使用されるレジスト組成物の屈折率よりも小さい屈折率を有する溶媒としては、例えば、水、またはフッ素系不活性液体等が挙げられる。該フッ素系不活性液体の具体例としては、 $C_3HCl_2F_5$ 、 $C_4F_9OCH_3$ 、 $C_4F_9OC_2H_5$ 、 $C_5H_3F_7$ 等のフッ素系化合物を主成分とする液体やパーフロオロアルキル化合物のような沸点が70～180°Cであり、より好ましくは、沸点が80～160°Cのものを挙げることができる。このパーフロオロアルキル化合物としては、具体的には、パーフルオロアルキルエーテル化合物やパーフルオロアルキルアミン化合物を挙げることができる。

さらに、具体的には、前記パーフルオロアルキルエーテル化合物としては、パーフルオロ(2-ブチル-テトラヒドロフラン) (沸点102°C) を挙げることができ、前記パーフルオロアルキルアミン化合物としては、パーフルオロトリブチルアミン (沸点174°C) を挙げることができる。フッ素系不活性液体の中では、上記範囲の沸点を有するものが露光終了後に行う浸漬液の除去が簡便な方法で行えることから、好ましい。本発明のレジスト組成物は、特に水に対する悪影響を受けにくく、感度、レジストパターンプロファイル形状に優れる。また、水はコスト、安全性、環境問題及び汎用性の観点からも好ましい。

また、空気の屈折率よりも大きくかつ使用されるレジスト組成物の屈折率よりも小さい屈折率を有する溶媒の屈折率としては、そのような範囲内であれば特に制限されない。

次いで、露光工程を終えた後、P E B (露光後加熱) を行い、続いて、アルカリ性水溶液からなるアルカリ現像液を用いて現像処理する。そして、好ましくは純水を用いて水リシスを行う。水リシスは、例えば、基板を回転させながら基板表面に水を滴下または噴霧して、基板上の現像液および該現像液によって溶解したレジスト組成物を洗い流す。そして、乾燥を行うことにより、レジスト組成物

の塗膜がマスクパターンに応じた形状にパターニングされた、レジストパターンが得られる。

このようにしてレジストパターンを形成することにより、微細な線幅のレジストパターン、特にピッチが小さいラインアンドスペース (L & S) パターンを良好な解像度により製造することができる。

ここで、ラインアンドスペースパターンにおけるピッチとは、パターンの線幅方向における、レジストパターン幅とスペース幅の合計の距離をいう。

本第一の態様 (aspect) に係るレジスト組成物は、上記した最大の膜厚増加量が 1.0 nm 以下であることにより、また本第二及び第三の態様 (aspect) に係るポジ型又はネガ型レジスト組成物は、 $[(X_2/X_1) - 1] \times 100$ 又は $[(X_2'/X_1') - 1] \times 100$ の絶対値が 8.0 以下であることにより、又は本第四の態様 (aspect) に係るポジ型レジスト組成物は、前記構成単位 (a1) を有し、かつ (a0) を有さない樹脂成分 (A) を含有しているので、レジスト組成物が前記空気の屈折率よりも大きくかつ使用されるレジスト組成物の屈折率よりも小さい屈折率を有する溶媒と接触しても、レジストパターンが T-トップ形状となるなどレジストパターンの表面の荒れがなく、感度劣化が小さく、又膨潤の小さい、レジストパターンプロファイル形状に優れる精度の高いレジストパターンを得ることができる。

【実施例】

以下本発明の実施例を説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例に限定されるものではない。

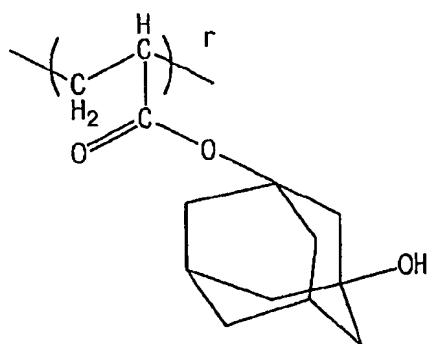
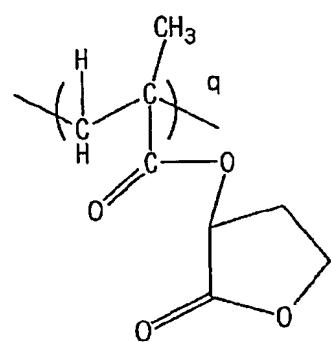
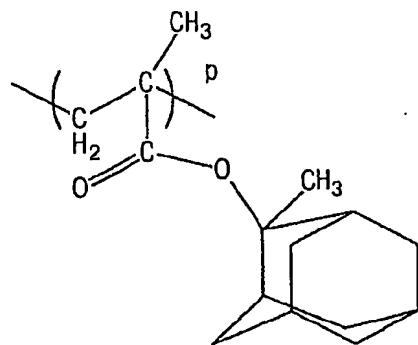
[実施例 1]

下記の (A) 成分、(B) 成分、および (D) 成分を (C) 成分に均一に溶解し、ポジ型レジスト組成物 1 を調製した。

(A) 成分としては、[化 21] に示した 3 種の構成単位からなるメタクリル酸エステル・アクリル酸エステルの共重合体 100 質量部を用いた。(A) 成分の調製に用いた各構成単位 p、q、r の比は、p = 50 モル%、q = 30 モル%、

$r = 20$ モル%とした。なお、該共重合体はジカルボン酸の無水物含有構成単位およびフェノール性水酸基含有構成単位を有さない。調製した (A) 成分の質量平均分子量は 10000 であった。

[化21]



(B) 成分としては、トリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート 3.5 質量部と、(4-メチルフェニル)ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート 1.0 質量部を用いた。

(C) 成分としては、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートと乳酸エチルとの混合溶媒(質量比6:4)1900質量部を用いた。

(D) 成分としては、トリエタノールアミン0.3質量部を用いた。

次に、上記で得られたレジスト組成物1を用いて、レジストパターンの形成を行った。

まず、有機系反射防止膜組成物「AR-19」(商品名、Shikey社製)を、スピナーナーを用いてシリコンウェーハ上に塗布し、ホットプレート上で215°C、60秒間焼成して乾燥させることにより、膜厚82nmの有機系反射防止膜を形成した。そして、上記で得られたポジ型レジスト組成物1を、スピナーナーを用いて反射防止膜上に塗布し、ホットプレート上で115°C、90秒間プレベークして、乾燥させることにより、反射防止膜上に膜厚150nmのレジスト層を形成した。

次に、マスクパターンを介して、露光装置NSR-S302B(ニコン社製、NA(開口数)=0.60, σ=0.75)により、ArFエキシマレーザー(193nm)を用いて選択的に照射した。そして、模擬的浸漬露光処理として、該露光後のレジスト層を設けたシリコンウェーハを回転させながら、23°Cにて純水を5分間滴下しつづけた。

次に115°C、90秒間の条件でPEB処理し、さらに23°Cにてアルカリ現像液で60秒間現像した。アルカリ現像液としては2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いた。

このようにして得られた130nmのラインアンドスペースが1:1となるレジストパターンを走査型電子顕微鏡(SEM)により観察し、またそのときの感度(Eop)を求めた。

本実施例のレジスト組成物1に関しては、Eopは12.7mJ/cm²であった。これをX2とする。また、レジストパターンは、T-トップ形状ではなく、また表面荒れも見られず、良好なものであった。

一方、本実施例のレジスト組成物1を用いて、上記模擬的浸漬露光処理を行なわず、従来行われている通常露光のリソグラフィー工程にて、すなわち上記模擬的浸漬露光処理を行なわない以外は、同様な工程にてレジストパターンの形成を

行ったところ、 E_{op} は 12.4 mJ/cm^2 であった。これを X1 とする。

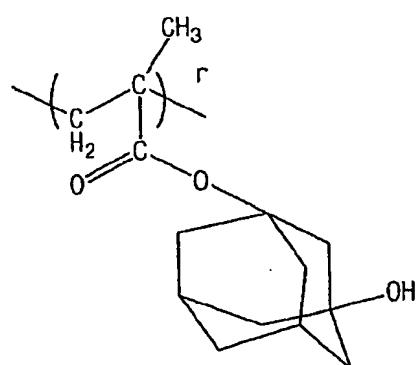
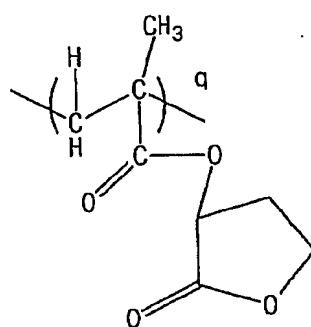
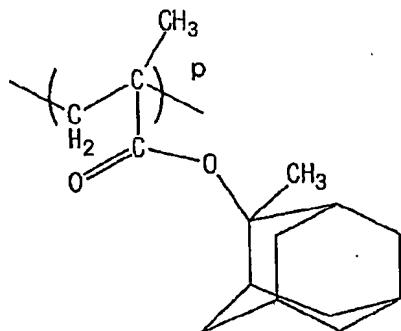
次いで、 $[(X2/X1) - 1] \times 100$ の式から、その絶対値を求めたところ、
2.4 であった。通常露光の感度に対する模擬的浸漬露光処理の感度比を求めた
ところ $(12.7/12.4) = 1.02$ であった。また、レジストパターンは T
ートップ形状ではなく、また表面荒れも見られず、良好なものであった。

[実施例 2]

下記の (A) 成分、(B) 成分、(D) 成分およびその他の成分を (C) 成分
に均一に溶解し、ポジ型レジスト組成物 2 を調製した。

(A) 成分としては、[化 22] に示した 3 種の構成単位からなるメタクリル
酸エステル共重合体 100 質量部を用いた。(A) 成分の調製に用いた各構成単
位 p、q、r の比は、 $p = 40 \text{ モル\%}$ 、 $q = 40 \text{ モル\%}$ 、 $r = 20 \text{ モル\%}$ とした。
なお、該共重合体はジカルボン酸の無水物含有構成単位およびフェノール性水酸
基含有構成単位を有さない。調製した (A) 成分の質量平均分子量は 10000
であった。

[化22]



(B) 成分としては、(4-メチルフェニル)ジフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート2.0質量部と、トリ(p-tert-ブチルフェニル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホネート0.8質量部を用いた。

(C) 成分としては、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートと

プロピレンジリコールモノメチルエーテルの混合溶媒 700 質量部(質量比 6 : 4)との混合溶剤を用いた。

(D) 成分としては、トリエタノールアミン 0.3 質量部を用いた。また、その他の成分として、 γ -ブチロラクトン 25 質量部を用いた。

上記のようにして製造したポジ型レジスト組成物 2 を用いて、実施例 1 と同様にして、模擬的浸漬露光処理を含めたパターン形成を行なった。その際の、130 nm のラインアンドスペースが 1 : 1 となるレジストパターンを走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察し、またそのときの感度 (E_{op}) を求めた。その E_{op} を求めたところ、20.3 mJ/cm² であった。これを X2 とする。また、レジストパターンは、T-トップ形状ではなく、また表面荒れも見られず、良好なものであった。

一方、本実施例のレジスト組成物 2 を用いて、上記模擬的浸漬露光処理を行なわず、従来行われている通常露光のリソグラフィー工程にて、すなわち上記模擬的浸漬露光処理を行なわない以外は、同様な工程にてレジストパターンの形成を行なったところ、E_{op} は 20.1 mJ/cm² であった。これを X1 とする。

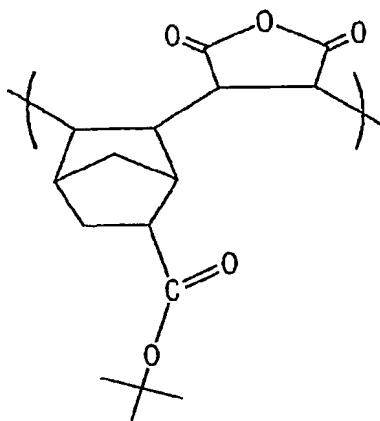
次いで、[(X2/X1) - 1] × 100 の式から、その絶対値を求めたところ、1.0 であった。通常露光の感度に対する模擬的浸漬露光処理の感度比を求めたところ (20.3/20.1)、1.01 であった。また、レジストパターンは、T-トップ形状ではなく、表面荒れも見られず、良好なものであった。

[比較例 1]

下記の (A) 成分、(B) 成分、および (D) 成分を (C) 成分に均一に溶解し、ポジ型レジスト組成物 10 を調製した。

(A) 成分としては、[化 23] に示した構成単位からなる重合体 100 質量部を用いた。調製した (A) 成分の質量平均分子量は 10000 であった。

[化23]



(B) 成分としては、トリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート 3. 5 質量部と、(4-メチルフェニル)ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート 1. 0 質量部を用いた。

(C) 成分としては、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートと乳酸エチルの混合溶媒 1900 質量部との混合溶剤(質量比 6:4)を用いた。

(D) 成分としては、トリエタノールアミン 0.3 質量部を用いた。

上記のようにして製造したポジ型レジスト組成物 10 を用いて、実施例 1 と同様にして、模擬的浸漬露光処理を含めたパターン形成を行なった。その際の、130 nm のラインアンドスペースが 1:1 となるレジストパターンを走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察し、またそのときの感度 (E_{op}) を求めた。その E_{op} を求めたところ、9.1 mJ/cm² であった。これを X₂ とする。また、レジストパターンは、T-トップ形状ではなかったが、表面荒れが観察され、不良なものであった。

一方、本比較例 1 のレジスト組成物 10 を用いて、上記模擬的浸漬露光処理を行なわず、従来行われている通常露光のリソグラフィー工程にて、すなわち上記模擬的浸漬露光処理を行なわない以外は、同様な工程にてレジストパターンの形成を行なったところ、E_{op} は 8.4 mJ/cm² であった。これを X₁ とする。

次いで、[(X₂/X₁) - 1] × 100 の式から、その絶対値を求めたところ、8.3 であった。通常露光の感度に対する模擬的浸漬露光処理の感度比を求めた

ところ (9. 1/8. 4) 、 1. 08 であった。また、レジストパターンは T- トップ形状ではなかったが、表面荒れが観察され、不良なものであった。

実施例 1 および実施例 2 の結果より、本発明のレジスト組成物を用いて、模擬的浸漬露光処理と通常露光処理を行った場合との感度 (Eth) を比較すると、本第二の態様 (aspect) における絶対値はいずれも 2 以下であった。すなわち、本発明のレジスト組成物は、水と接触させても感度劣化が小さく、また解像性、 T- トップ形状でもなく、表面荒れもなく、レジストパターン形状にも優れ、イマージョンリソグラフィーを採用したレジストパターンの形成に適したレジスト組成物であることがわかった。

一方、比較例 1 の結果より、ジカルボン酸の酸無水物含有構成単位を有する樹脂を用いたレジスト組成物では、模擬的浸漬露光処理と通常露光処理を行なった場合と感度を比較すると、 $[(X_2 / X_1) - 1] \times 100$ の絶対値は、 8. 3 であり、感度劣化が大きく、また表面荒れが発生し、不良なレジストパターンであり、イマージョンリソグラフィーに不適あることが判明した。

[比較例 2]

下記の (A) 成分、 (B) 成分、および (D) 成分を (C) 成分に均一に溶解し、ポジ型レジスト組成物 11 を調製した。

(A) 成分としては、ヒドロキシスチレン単位 63 モル%、スチレン単位 24 モル%及び *tert*-ブチルアクリレート単位 13 モル%の構成単位からなる共重合体 100 質量部を用いた。調製した (A) 成分の質量平均分子量は 12000 であった。

(B) 成分としては、ビス (*tert*-ブチルフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート 2.8 質量部と、ジメチルモノフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート 1.0 質量部を用いた。

(C) 成分としては、乳酸エチル 600 質量部を用いた。

(D) 成分としては、トリエタノールアミン 0.26 質量部を用い、 (E) 成分として、フェニルホスホン酸 0.28 質量部を用いた。

上記のようにして製造したポジ型レジスト組成物 11 を用いて、レジストパタ

ーンの形成を行った。

まず、有機系反射防止膜組成物「AR-3」（商品名、Shiley社製）を、スピナーナーを用いてシリコンウェーハ上に塗布し、ホットプレート上で220°C、60秒間焼成して乾燥させることにより、膜厚62nmの有機系反射防止膜を形成した。そして、上記で得られたポジ型レジスト組成物11を、スピナーナーを用いて反射防止膜上に塗布し、ホットプレート上で110°C、90秒間プレーベークして、乾燥させることにより、反射防止膜上に膜厚280nmのレジスト層を形成した。

次に、マスクパターンを介して、露光装置NSR-S203B（ニコン社製、NA（開口数）=0.60）により、KrFエキシマレーザー（248nm）を用いて選択的に照射した。

そして、模擬的浸漬露光処理として、該露光後のレジスト層を設けたシリコンウェーハを回転させながら、23°Cにて純水を5分間滴下しつづけた。

次に110°C、90秒間の条件でPEB処理し、さらに23°Cにてアルカリ現像液で60秒間現像した。アルカリ現像液としては2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いた。

このようにして得られた140nmのラインアンドスペースが1:1となるレジストパターンを走査型電子顕微鏡(SEM)により観察し、またそのときの感度(Eop)を求めた。

その結果、Eopは22.0mJ/cm²であった。これをX2とする。また、レジストパターンはT-トップ形状となり、また表面荒れが観察された。

一方、本比較例のレジスト組成物11を用いて、上記模擬的浸漬露光処理を行なわず、従来行われている通常露光のリソグラフィー工程にて、すなわち上記模擬的浸漬露光処理を行なわない以外は、同様な工程にてレジストパターンの形成を行なったところ、Eopは20.0mJ/cm²であった。これをX1とする。

次いで、[(X2/X1)-1]×100の式から、その絶対値を求めたところ、10であった。通常露光の感度に対する模擬的浸漬露光処理の感度比を求めたところ(22.0/20.0)、1.1であった。また、レジストパターンはT-トップ形状ではなく、また表面荒れも見られず、良好なものであった。

[比較例 3]

下記の (A) 成分、(B) 成分、および (D) 成分を (C) 成分に均一に溶解し、ポジ型レジスト組成物 12 を調製した。

(A) 成分としては、ヒドロキシスチレン単位 64 モル%、1-エトキシ-1-エチルオキシスチレン単位 36 モル%構成単位からなる共重合体 70 質量部とヒドロキシスチレン単位 67 モル%、テトラヒドロピラニルオキシスチレン単位 33 モル%構成単位からなる共重合体 30 質量部の混合樹脂を用いた。調製した (A) 成分の質量平均分子量はそれぞれ 8000 であった。

(B) 成分としては、ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン 4 質量部、tert-ブチルフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート 1 質量部を用いた。

(C) 成分としては、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートと乳酸エチルの混合溶媒 600 質量部との混合溶剤 (質量比 6 : 4) を用いた。

(D) 成分としては、トリイソプロパノールアミン 0.52 質量部を用い、(E) 成分として、ドデカン酸 0.54 質量部を用いた。

上記のようにして製造したポジ型レジスト組成物 12 を用いて、レジストパターンの形成を行った。

まず、有機系反射防止膜組成物「DUV-44」(商品名、ブリューワサイエンス社製) を、スピナーを用いてシリコンウェーハ上に塗布し、ホットプレート上で 225°C、90 秒間焼成して乾燥させることにより、膜厚 65 nm の有機系反射防止膜を形成した。そして、上記で得られたポジ型レジスト組成物をスピナーを用いて反射防止膜上に塗布し、ホットプレート上で 90°C、90 秒間プレーベークして、乾燥させることにより、反射防止膜上に膜厚 280 nm のレジスト層を形成した。

次に、マスクパターンを介して、露光装置 NSR-S203B (ニコン社製、NA (開口数) = 0.60) により、KrF エキシマレーザー (248 nm) を用いて選択的に照射した。

そして、模擬的浸漬露光処理として、該露光後のレジスト層を設けたシリコン

ウェーハを回転させながら、23°Cにて純水を5分間滴下しつづけた。

次に110°C、90秒間の条件でPEB処理し、さらに23°Cにてアルカリ現像液で60秒間現像した。アルカリ現像液としては2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いた。

このようにして得られた140nmのラインアンドスペースが1:1となるレジストパターンを走査型電子顕微鏡(SEM)により観察し、またそのときの感度(Eop)を求めた。

その結果、Eopは26.3mJ/cm²であった。これをX2とする。また、レジストパターンはTトップ形状ではないが、表面荒れが見られた。

一方、本比較例のレジスト組成物12を用いて、上記模擬的浸漬露光処理を行なわず、従来行われている通常露光のリソグラフィー工程にて、すなわち上記模擬的浸漬露光処理を行なわない以外は、同様な工程にてレジストパターンの形成を行ったところ、Eopは16.8mJ/cm²であった。これをX1とする。

次いで、[(X2/X1)-1]×100の式から、その絶対値を求めたところ、56.5であった。通常露光の感度に対する模擬的浸漬露光処理の感度比を求めたところ(26.3/16.8)、1.57であった。また、レジストパターンはTトップ形状ではなく、また表面荒れも見られず、良好なものであった。

比較例2と3の結果より、ArFエキシマレーザーではなく、KrFエキシマレーザーを用いたレジストパターン形成ではあるが、フェノール性水酸基含有構成単位を有する樹脂を用いたレジスト組成物では、模擬的浸漬露光処理と通常露光と比較してEopを比較すると、[(X2/X1)-1]×100の絶対値はそれぞれ10, 56.5であり、感度劣化が大きく、同時にレジストパターンにTトップ形状や表面荒れが見られ、イマージョンリソグラフィーに全く不適あることが判明した。

また、従来の技術に挙げた非特許文献1で実験されている『UVII-HS』は、上記比較例2と3でもちいたポジ型レジスト組成物11と12のようにフェノール性水酸基を樹脂中に有する点は共通している。

なお、実施例1、2と比較例1～3においては、評価試験1をおこない、水を滴下したのみの模擬的浸漬露光処理で実際の液浸露光(イマージョンリソグラフ

イー) は行っていない。しかし、この評価試験 1 は、シリコンウェーハを回転させながら、23°Cにて純水を5分間滴下しつづけており、浸漬状態よりもより過酷な条件としているので、この評価試験 1 で感度やレジストパターン形状に問題がなければ、イマージョンリソグラフィーを適用したとき、イマージョンリソグラフィーの解像性の向上、広い焦点深度幅という効果を実現できることは明らかである。

[実施例 3、比較例 4]

実施例 1 と同様の組成のレジスト組成物 1 を用いて、レジスト膜厚を 140 nm に変えた以外は、実施例 1 と同様にして、基板 (シリコウェーハ) の上に上記『AR-19』を 82 nm を設け、この上にレジスト層を形成した。

そして、評価試験 2 として、浸漬露光は、ニコン社作成の実験装置を用いて、プリズムと水と 193 nm の 2 本の光束干渉による実験 (二光束干渉実験) を行った。同様の方法は、前記非特許文献 2 にも開示されており、実験室レベルで簡単に L & S パターンが得られる方法として公知である。

実施例 3 における浸漬露光においては、レジスト層とプリズム下面との間に浸漬溶媒として、水溶媒層を形成した。

なお、露光量は、L & S パターンが安定して得られる露光量を選択した。また、上記反射防止膜上にレジスト膜を形成してから、約 1 時間経過した後露光処理 (P CD: post coating delay) し、さらに露光してから少なくとも 30 分間経過した後露光後加熱 (P ED: post exposure delay) 処理した。

一方、比較例 4 においては、浸漬溶媒である水溶媒を用いず、直接プリズムとレジスト層とを接触させた以外は、実施例 3 と同様にして実験を行った。

現像は実施例 1 と同様に行なった。

なお、この評価試験 2 は水溶媒層のレジスト層に対する影響やレジストパターンの解像性、パターンプロファイルを調べるものである。よって、空気を用いた比較例 4 と同等の結果が得られていれば、そのレジスト層は溶媒層による影響を受けずに解像が可能であり、イマージョンリソグラフィーに用いれば、高解像性

と広い焦点深度幅が実現され、さらに微細なパターンが得られる。

結果を表1に示した。

〔表1〕

	実施例3		比較例4
溶媒	純水	純水	なし(空気)
ターゲットのライン幅 (nm)	90.0	65.0	90.0
ターゲットのピッチ (nm)	180.0	130.0	180.0
得られたパターンのライン幅 (nm)	91.5	65.3	90.0
得られたパターンのピッチ (nm)	184.5	128.4	177.3
LER (ラインエッジラフネス nm)	5.5	4.4	7.5
露光量 (mJ/cm ²)	3.7	6.2	3.7

表1の結果から明らかな様に、実施例3においては、実施例1と同様のレジスト組成物1を用いており、この様なレジスト組成物は、ライン幅90nm、ピッチ180nmをターゲットとし、純水を用いた場合、空気を用いた比較例4とライン幅とピッチについては同等の結果が得られた。

ライン幅65nm、ピッチ130nmをターゲットとした場合については、空気を媒体とした比較の実験は行わなかったが、純水を用いた場合であってもターゲットに近い値が得られ、溶媒の影響を受けずに解像可能であることが判明した。

また、いずれもプロファイル形状は良好であった。さらにLER(ラインエッジラフネス)については、純水を用いた場合、空気を用いた比較例4より、ラフネスの小さい優れた結果が得られた。

また、この二光束干渉実験においては、通常のレジストパターニング評価を行うクリーンルームより、アミン等のコンタミネーションの管理が不十分な環境となっているが、そのような環境下でさえ、約1時間のPCDと、さらに少なくとも30分のPED処理にてもこのような良好な結果が得られた。

したがって、このレジスト組成物をイマージョンリソグラフィーに適用すれば、例えばライン幅 50 nm、ピッチ 100 nm 程度までは十分に解像可能であることが明らかとなった。

[比較例 5、6]

比較例 6においては、比較例 1 と同様の組成のレジスト組成物 10 を用いて、レジスト膜厚を 140 nm に変えた以外は、比較例 1 と同様にして、基板（シリコウェーハ）の上に上記『AR-19』を 82 nm を設け、この上にレジスト層を形成した。

そして、実施例 3 と同様に、評価試験 2 として、浸漬露光は、ニコン社作成の実験装置を用いて、プリズムと水と 193 nm の 2 本の光束干渉による実験を行った。

本比較例における浸漬露光においては、実施例 3 と同様にレジスト層とプリズム下面との間に浸漬溶媒として、水溶媒層を形成した。

なお、露光量は、L&S パターンが安定して得られる露光量を選択した。

一方、比較例 6においては、浸漬溶媒である水溶媒を用いず、直接プリズムとレジスト層とを接触させた以外は、比較例 5 と同様にして実験を行った。

現像は比較例 1 と同様に行なった。

結果を表 2 に示した。

[表2]

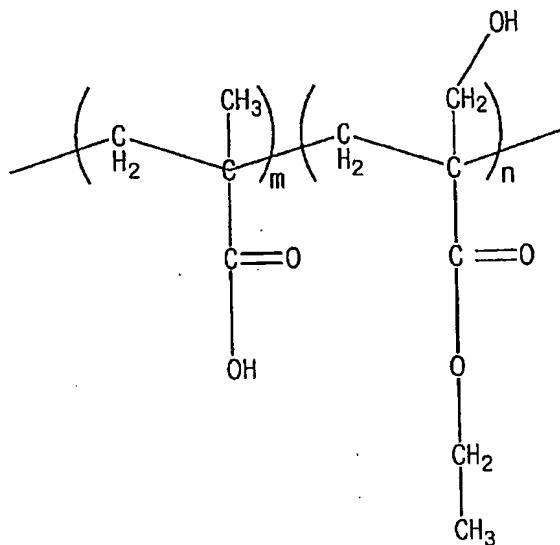
	比較例5	比較例6
溶媒	純水	なし(空気)
ターゲットのライン幅 (nm)	90.0	90.0
ターゲットのピッチ (nm)	180.0	180.0
得られたパターンのライン幅 (nm)	パターン倒れやT-トップ 形状となり、未解像。	85.2
得られたパターンのピッチ (nm)	上記同様未解像。	179.9
露光量(mJ/cm ²)	算出不能	3.7

これら比較例5、6及び比較例1と実施例1、2、実施例3及び比較例4の結果より、 $[(X_2 / X_1) - 1] \times 100$ の式から求められるその絶対値が8.0以下であれば、液浸露光においても、良好なレジストパターンが得られ、その数値を超えると液浸露光において、全くレジストパターンが形成されないことが明らかとなった。

[実施例4]

下記化学式

[化24]



(式中、 $m : n$ は 84 : 16 (モル%)) で表される繰り返し単位を有する樹脂成分と、この樹脂成分に対して、10質量%のテトラブトキシメチル化グリコールウリルからなる水難溶性架橋剤と、1質量%のトリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネートからなる酸発生剤と、0.6質量%の4-フェニルピリジンからなるアミン成分とを、プロピレングリコールモノメチルエーテルに溶解し、固体分重量を8.1質量%としたネガ型レジスト組成物を調製した。

他方、有機系反射防止膜組成物「AR-19」(商品名、Shipley 社製)を、スピナーを用いてシリコンウェーハ上に塗布し、ホットプレート上で215°C、60秒間焼成して乾燥させることにより、膜厚82nmの有機系反射防止膜を形成した。この反射防止膜上に、前記ネガ型レジスト組成物を、スピナーを用いて塗布し、110°Cにて60秒間プレベークして乾燥させることにより、前記反射防止膜上に膜厚250nmのレジスト膜を形成した。

上記基板に対して、実施例3や比較例5と同様な「2光束干渉光をプリズムを介して照射することによって、パターン露光光をシミュレートした2光束干渉露光装置(株式会社ニコン社製の実験装置)」を用い、浸漬溶媒に純水を、光源に波長193nmのArFエキシマレーザーを用いて、浸漬露光(評価試験2)を行った。なお、用いた装置のプリズム下面は純水を介してレジスト膜と接触してい

た。

前記露光の後、110°Cにて60秒間の条件でPEB処理し、さらに23°Cにてアルカリ現像液で40秒間現像した。アルカリ現像液としては2.38wt%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いた。

このようにして得た90nmラインアンドスペースが1:1となるレジストパターンを走査型電子顕微鏡(SEM)にて観察したところ、このパターンのプロファイルにおいては表面荒れ、膨潤共に小さい良好なものであった。

[実施例5]

実施例4において、浸漬露光(評価試験2)ではなく、実施例1と同様な模擬的浸漬露光処理を含めたパターン形成を行なった。

詳しくは、まず、有機系反射防止膜組成物「AR-19」(商品名、Shipley社製)を、スピナーを用いてシリコンウェーハ上に塗布し、ホットプレート上で215°C、60秒間焼成して乾燥させることにより、膜厚82nmの有機系反射防止膜を形成した。そして、実施例4で用いたネガ型レジスト組成物を、スピナーを用いて反射防止膜上に塗布し、ホットプレート上で110°C、60秒間プレベークして、乾燥させることにより、反射防止膜上に膜厚300nmのレジスト層を形成した。

次に、マスクパターンを介して、露光装置NSR-S302B(ニコン社製、NA(開口数)=0.60, 2/3輪帯)により、位相シフトマスクを解してArFエキシマレーザー(193nm)を用いて選択的に照射した。そして、模擬的浸漬露光処理として、該露光後のレジスト層を設けたシリコンウェーハを回転させながら、23°Cにて純水を2分間滴下しつづけた。

次に110°C、60秒間の条件でPEB処理し、さらに23°Cにてアルカリ現像液で30秒間現像した。アルカリ現像液としては2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いた。

このようにして得られた160nmのラインアンドスペースが1:1となるレジストパターンを走査型電子顕微鏡(SEM)により観察し、またそのときの感度(Eop)を求めた。

本実施例のネガ型レジスト組成物においては、 E_{op} は 30.7 mJ/cm^2 であった。これを X_2' とする。また、レジストパターンは、表面荒れ、膨潤共に見られず、良好なものであった。

一方、本実施例のネガ型レジスト組成物を用いて、上記模擬的浸漬露光処理を行なわず、従来行われている通常露光のリソグラフィー工程にて、すなわち上記模擬的浸漬露光処理を行なわない以外は、同様な工程にてレジストパターンの形成を行なったところ、 E_{op} は 30.1 mJ/cm^2 であった。これを X_1' とする。

次いで、 $[(X_2' / X_1') - 1] \times 100$ の式から、その絶対値を求めたところ、2であった。通常露光の感度に対する模擬的浸漬露光処理の感度比を求めたところ $(30.7 / 30.1) = 1.02$ であった。また、このパターンのプロファイルにおいては表面荒れ、膨潤共に見られない良好なものであった。

実施例4と5から、ネガ型レジスト組成物においても、その絶対値は、2であり、このような8.0以下の数値を取ると、実施例4の評価試験2の結果から、浸漬露光により、良好なレジストパターンが形成できることが確認できた。

[実施例6 (ターゲットの解像性 60 nm 及び 55 nm)]

実施例1のレジスト組成物1において、(D)成分をトリエタノールアミンから、トリス-(2-メトキシエトキシ)エチルアミン0.65質量部へ変えた以外は同様なレジスト組成物1-(1)用いて、さらにレジスト膜厚を 140 nm に変えた以外は、実施例1と同様にして、基板(シリコウェーハ)の上に上記『AR-19』を 82 nm を設け、この上にレジスト層を形成した。

そして、実施例3と同様な評価試験2(ニコン社作成の実験装置を用いて、プリズムと水と 193 nm の2本の光束干渉による実験浸漬露光)を行なった。実施例3における浸漬露光と同様にレジスト層とプリズム下面との間に浸漬溶媒として、水溶媒層を形成した。

なお、露光量は、L&Sパターンが安定して得られる露光量を選択した。現像は実施例1と同様に行なった。結果を表3に示した。

[実施例 7 (ターゲットの解像性 50 nm 及び 45 nm)]

実施例 6において、プレベーク温度を 125°C に変え、またレジスト膜厚を 110 nm に変えた以外は、実施例 6 と同様にして、82 nm 膜厚の『AR-19』を設けた基板 (シリコウェーハ) の上にこの上にレジスト層を形成した。そして、実施例 6 と同様な評価試験 2 を行ったのち、さらに実施例 6 と同様にしてレジストパターンを形成した。結果を表 3 に示した。

[実施例 8 (ターゲットの解像性 60 nm 及び 55 nm)]

実施例 1 のレジスト組成物 1 において、(B) 成分をトリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネートと (4-メチルフェニル)ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネートの混合物から、トリフェニルスルホニウムペーフルオロオクタンスルホネート 5.0 質量部に変えた以外は同様なレジスト組成物 1—(2) 用いて、さらにレジスト膜厚を 140 nm に変えた以外は、実施例 6 と同様にして、82 nm 膜厚の『AR-19』を設けた基板 (シリコウェーハ) の上にレジスト層を形成した。そして、実施例 6 と同様な評価試験 2 を行ったのち、さらに実施例 6 と同様にしてレジストパターンを形成した。結果を表 3 に示した。

[実施例 9 (ターゲットの解像性 50 nm 及び 45 nm)]

実施例 8 において、プレベーク温度を 125°C に変え、またレジスト膜厚を 110 nm に変えた以外は、実施例 6 と同様にして、82 nm 膜厚の『AR-19』を設けた基板 (シリコウェーハ) の上にレジスト層を形成した。そして、実施例 6 と同様な評価試験 2 を行ったのち、さらに実施例 6 と同様にしてレジストパターンを形成した。結果を表 3 に示した。

[表3]

	実施例6	実施例7			実施例8			実施例9	
溶媒	水	水			水			水	
ターゲットのライン幅 (解像性nm)	60	55	50	45	60	55	50	45	
ターゲットのピッチ (nm)	120	110	100	90	120	110	100	90	
得られた/ターンのライン幅 (解像性nm)	59.9	57.9	56.8	51.3	59.7	57.9	54.5	50.9	
得られた/ターンのピッチ (nm)	121.5	109.7	101.6	87.7	119.4	110.1	102.5	94.7	
LER (ラインエッジラフネス nm)	2.1	3.8	3.8	4.4	2.9	2.1	2.7	3.6	
露光量 (mJ/cm ²)	3.2	4.6	7.9	2.5	6.4	4.6	5.3	5.0	

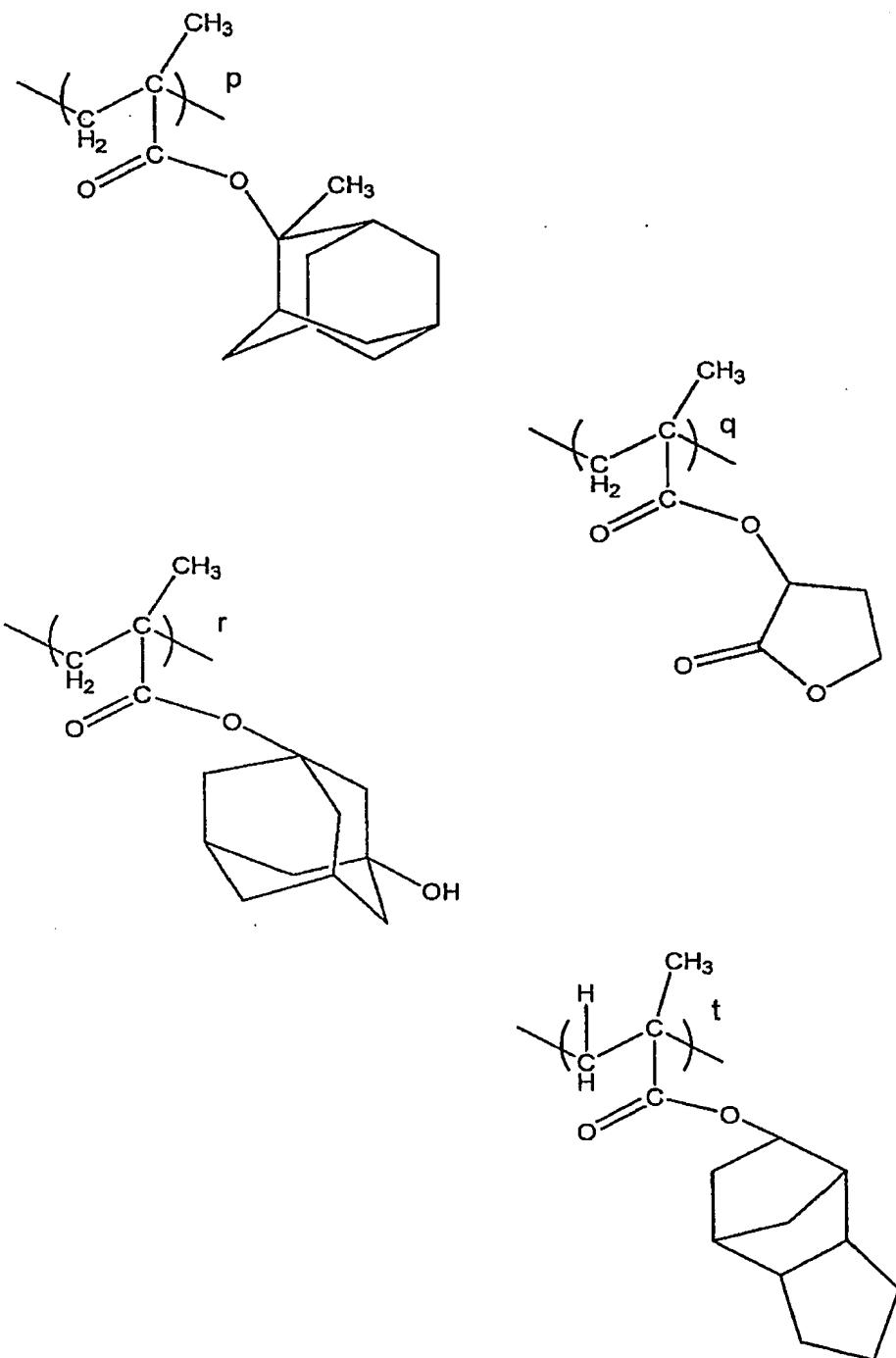
表3の結果から明らかな様に、本発明のレジスト組成物をイマージョンリソグライフィーに適用して、ターゲットのライン幅45nm、ピッチ90nmまで十分に解像可能であることが明らかとなった。

[実施例 10]

下記の (A) 成分、(B) 成分、および (D) 成分を (C) 成分に均一に溶解し、ポジ型レジスト組成物 3 を調製した。

(A) 成分としては、[化 25] に示した 4 種の構成単位からなるメタクリル酸エステルの共重合体 100 質量部を用いた。(A) 成分の調製に用いた各構成単位 p 、 q 、 r 及び t の比は、 $p = 40$ モル%、 $q = 40$ モル%、 $r = 15$ モル%、 $t = 5$ モル%とした。なお、該共重合体はジカルボン酸の無水物含有構成単位およびフェノール性水酸基含有構成単位を有さない。調製した (A) 成分の質量平均分子量は 10000 であった。

[化 25]



(B) 成分としては、トリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネット 5.0 質量部を用いた。

(C) 成分としては、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートと

乳酸エチルとの混合溶媒(質量比6:4)1900質量部を用いた。

(D) 成分としては、トリエタノールアミン0.3質量部を用いた。

次に、上記で得られたポジ型レジスト組成物3を用いて、実施例1と同様にしてレジストパターンの形成を行った。

すなわち、まず、有機系反射防止膜組成物「AR-19」(商品名、Shipley社製)を用いて実施例1と同様にして、膜厚82nmの有機系反射防止膜を形成した。そして、上記で得られたポジ型レジスト組成物3を用いて、実施例1と同様なプレベークにより反射防止膜上に膜厚150nmのレジスト層を形成した。

次に、マスクパターンを介して、露光装置NSR-S302B(ニコン社製、NA(開口数)=0.60, $\sigma=0.75$)により、ArFエキシマレーザー(193nm)を用いて選択的に照射した。そして、模擬的浸漬露光処理として、該露光後のレジスト層を設けたシリコンウェーハを回転させながら、23°Cにて純水を2分間滴下しつづけた。なお、実施例1では、5分間滴下し続けたが、2分間でも5分間でも時間の依存性はないことが判明したことから、効率化のため2分間とした。

次に115°C、90秒間の条件でPEB処理し、さらに23°Cにてアルカリ現像液で60秒間現像した。アルカリ現像液としては2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いた。

このようにして得られた130nmのラインアンドスペースが1:1となるレジストパターンを走査型電子顕微鏡(SEM)により観察し、またそのときの感度(Eop)を求めた。

本実施例のレジスト組成物3においては、Eopは14.32mJ/cm²であった。これをX2とする。また、レジストパターンは、T-トップ形状ではなく、また表面荒れも見られず、良好なものであった。

一方、本実施例のレジスト組成物3を用いて、上記模擬的浸漬露光処理を行なわず、従来行われている通常露光のリソグラフィー工程にて、すなわち上記模擬的浸漬露光処理を行なわない以外は、同様な工程にてレジストパターンの形成を行ったところ、Eopは14.37mJ/cm²であった。これをX1とする。

次いで、 $[(X_2/X_1) - 1] \times 100$ の式から、その絶対値を求めたところ、0.3であった。通常露光の感度に対する模擬的浸漬露光処理の感度比を求めたところ ($14.32/14.37$)、0.997であった。また、レジストパターンはTトップ形状ではなく、また表面荒れも見られず、良好なものであった。

[実施例 1 1]

実施例 10 のポジ型レジスト組成物 3において、(D) 成分をトリエタノールアミンからトリペンチルアミン 0.46 質量部へ変えた以外は、同様にして、ポジ型レジスト組成物 3-(1) を調製した。

上記のようにして製造したポジ型レジスト組成物 3-(1) を用いて、実施例 10 と同様にして、模擬的浸漬露光処理を含めたパターン形成を行なった。その際の、130 nm のラインアンドスペースが 1:1 となるレジストパターンを走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察し、またそのときの感度 (E_{op}) を求めた。その E_{op} を求めたところ、 12.79 mJ/cm^2 であった。これを X_2 とする。また、レジストパターンは、Tトップ形状ではなく、また表面荒れも見られず、良好なものであった。

一方、本実施例のポジ型レジスト組成物 3-(1) を用いて、上記模擬的浸漬露光処理を行なわず、従来行われている通常露光のリソグラフィー工程にて、すなわち上記模擬的浸漬露光処理を行なわない以外は、同様な工程にてレジストパターンの形成を行なったところ、 E_{op} は 12.91 mJ/cm^2 であった。これを X_1 とする。

次いで、 $[(X_2/X_1) - 1] \times 100$ の式から、その絶対値を求めたところ、0.9であった。通常露光の感度に対する模擬的浸漬露光処理の感度比を求めたところ ($12.79/12.91$)、0.991であった。また、レジストパターンは、Tトップ形状ではなく、表面荒れも見られず、良好なものであった。

[実施例 1 2]

実施例 10 のポジ型レジスト組成物 3において、(D) 成分をトリエタノールアミンからトリドデシルアミン 1.05 質量部へ変えた以外は、同様にして、ポ

ジ型レジスト組成物 3—(2) を調製した。

上記のようにして製造したポジ型レジスト組成物 3—(2) を用いて、実施例 1.0 と同様にして、模擬的浸漬露光処理を含めたパターン形成を行なった。その際の、130 nm のラインアンドスペースが 1:1 となるレジストパターンを走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察し、またそのときの感度 (E_{op}) を求めた。その E_{op} を求めたところ、13.81 mJ/cm² であった。これを X 2 とする。また、レジストパターンは、T—トップ形状ではなく、また表面荒れも見られず、良好なものであった。

一方、本実施例のポジ型レジスト組成物 3—(2) を用いて、上記模擬的浸漬露光処理を行なわず、従来行われている通常露光のリソグラフィー工程にて、すなわち上記模擬的浸漬露光処理を行なわない以外は、同様な工程にてレジストパターンの形成を行なったところ、E_{op} は 13.93 mJ/cm² であった。これを X 1 とする。

次いで、[(X 2/X 1) - 1] × 100 の式から、その絶対値を求めたところ、0.86 であった。通常露光の感度に対する模擬的浸漬露光処理の感度比を求めたところ (13.81/13.93)、0.991 であった。また、レジストパターンは、T—トップ形状ではなく、表面荒れも見られず、良好なものであった。

[実施例 1.3]

実施例 1 のポジ型レジスト組成物 1において、(B) 成分をトリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネートと (4—メチルフェニル) ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネートの混合物からトリ (p—tert—ブチルフェニル) スルホニウムノナフルオロブタンスルホネート 6.5 質量部へ変えた以外は、同様にして、ポジ型レジスト組成物 1—(3) を調製した。

上記のようにして製造したポジ型レジスト組成物 1—(3) を用いて、実施例 1.0 と同様にして、模擬的浸漬露光処理を含めたパターン形成を行なった。その際の、130 nm のラインアンドスペースが 1:1 となるレジストパターンを走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察し、またそのときの感度 (E_{op}) を求めた。その E_{op} を求めたところ、22.18 mJ/cm² であった。これを X 2

とする。また、レジストパターンは、Tートップ形状ではなく、また表面荒れも見られず、良好なものであった。

一方、本実施例のポジ型レジスト組成物1—(3)を用いて、上記模擬的浸漬露光処理を行なわず、従来行われている通常露光のリソグラフィー工程にて、すなわち上記模擬的浸漬露光処理を行なわない以外は、同様な工程にてレジストパターンの形成を行ったところ、 E_{op} は22.56 mJ/cm²であった。これをX1とする。

次いで、[(X2/X1)-1]×100の式から、その絶対値を求めたところ、1.68であった。通常露光の感度に対する模擬的浸漬露光処理の感度比を求めたところ(22.18/22.56)、0.983であった。また、レジストパターンは、Tートップ形状ではなく、表面荒れも見られず、良好なものであった。

以上実施例10～12の結果より、4元系の共重合体を用いた場合でも、またイマージョンリソグラフィプロセスに好適であることが、判明した。また、実施例1と13からは、酸発生剤を異なるものとしても、同様にイマージョンリソグラフィプロセスに好適であることが、判明した。

[実施例14]

実施例8にて用いたポジ型レジスト組成物1—(2)を用いて、シリコンウェーハ上に回転塗布し115°Cで90秒間加熱し膜厚150 nmのレジスト塗膜を設けた。これを未露光塗膜という。

他方、上記レジスト塗膜に対して露光装置NSR-S302B(ニコン社製、NA(開口数)=0.60, σ=0.75)により、ArFエキシマレーザー(193 nm)を用いて目視で確認できる大面積(約10mm²)領域を露光した。なお露光量は6 mJ/cm²であった。次に115°C、90秒間の条件でPEB処理した。これを露光塗膜という。

次いで、上記未露光塗膜と露光塗膜をイオン交換した純水に浸漬し、浸漬した状態で水晶天秤(Quartz Crystal Microbalance以下QCMと言う)を有する膜厚測定器であるリソテックジャパン社製「RDA-QZ3」により、最大測定時間を300秒間とし両塗膜の膜厚の変化を測定した。

なお、クオーツ基板の周波数変動を測定し、得られたデータは、付属の解析ソフトにて処理を行い、浸漬時間に対する膜厚値のグラフとした。本実施例におけるこのグラフをグラフー1（図1参照）とする。

なお、試料における、露光・未露光での膜厚変動の違いを明らかにするため、各グラフは浸漬時間0秒を基準とし、そのときの膜厚値からの差分で表記し、再度グラフにプロットした。つまり、初期膜厚より薄くなれば負の値を、厚くなれば正の値を示すことになる。膜厚変動値の正の方向で示した最大値および負の方向で示した最大値を各試料ごとに求めた。正あるいは負への挙動がなかった場合は、その値を0nmとした。

測定開始から10秒間以内の最大の膜厚増加量は未露光塗膜と露光塗膜とともに0nmであり、10秒間以内の最大の膜厚減少量は、未露光塗膜で1.16nm、露光塗膜で0.66nmであった。

[実施例15]

ポジ型レジスト組成物1—(2)において、トリエタノールアミンをトリペンチルアミン0.46質量部に変えた以外は同様なポジ型レジスト組成物1—(4)を調製した。

次いで、実施例14と同様にして未露光塗膜と露光塗膜の膜厚の変化をQCMにより測定し、同様な浸漬時間に対する膜厚値のグラフを得た。本実施例におけるこのグラフをグラフー2（図2参照）とする。

また、実施例14と同様にして測定開始から10秒間以内の最大の膜厚増加量を求めたところ、未露光塗膜と露光塗膜とともに0nmであり、10秒間以内の最大の膜厚減少量は、未露光塗膜で1.00nm、露光塗膜で0.52nmであった。

[実施例16]

ポジ型レジスト組成物1—(2)において、トリエタノールアミンをトリオクチルアミン0.71質量部に変えた以外は同様なポジ型レジスト組成物1—(5)を調製した。

次いで、実施例14と同様にして未露光塗膜と露光塗膜の膜厚の変化をQCM

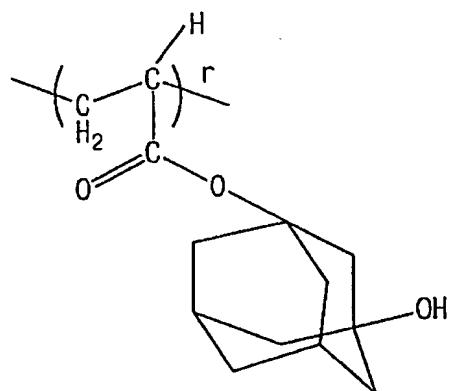
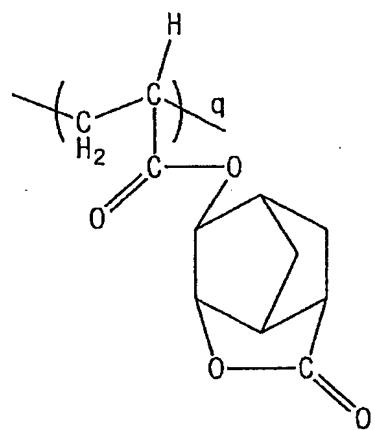
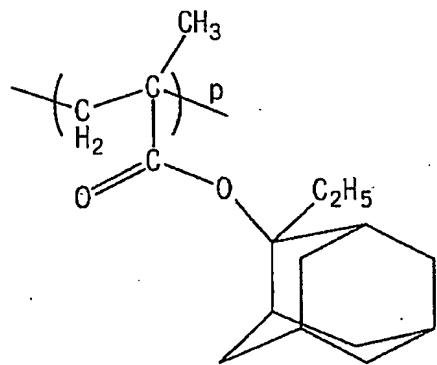
により測定し、同様な浸漬時間に対する膜厚値のグラフを得た。本実施例におけるこのグラフをグラフ-3（図3）とする。

また、実施例14と同様にして測定開始から10秒間以内の最大の膜厚増加量を求めたところ、未露光塗膜と露光塗膜とともに0nmであり、10秒間以内の最大の膜厚減少量は、未露光塗膜で0.81nm、露光塗膜で1.75nmであった。

[実施例17]

ポジ型レジスト組成物1—(2)において、トリエタノールアミンをトリオクチルアミン0.71質量部に変え、さらに(A)成分を【化26】に示した共重合体に変えた以外は同様なポジ型レジスト組成物4を調製した。なお、上記共重合体の重量平均分子量は10000でp、q、rは30モル%、50モル%、20モル%である。

[化26]



次いで、実施例14と同様にして未露光塗膜と露光塗膜の膜厚の変化をQCMにより測定し、同様な浸漬時間に対する膜厚値のグラフを得た。本実施例における

るこのグラフをグラフー4(図4)とする。

また、実施例14と同様にして測定開始から10秒間以内の最大の膜厚増加量を求めたところ、未露光塗膜は0.02nm、露光塗膜は0.13nmであり、10秒間以内の最大の膜厚減少量は、未露光塗膜で0.26nm、露光塗膜で0.15nmであった。

[実施例18]

実施例10で用いたポジ型レジスト組成物3において、トリエタノールアミンをトリオクチルアミン0.71質量部に変えた以外は同様なポジ型レジスト組成物3-(3)を調製した。

次いで、実施例14と同様にして未露光塗膜と露光塗膜の膜厚の変化をQCMにより測定し、同様な浸漬時間に対する膜厚値のグラフを得た。本実施例におけるこのグラフをグラフー5(図5)とする。

また、実施例14と同様にして測定開始から10秒間以内の最大の膜厚増加量を求めたところ、未露光塗膜は0.50nm、露光塗膜は0.44nmであり、10秒間以内の最大の膜厚減少量は、未露光塗膜で0.04nm、露光塗膜で0nmであった。

[比較例7]

下記の(A)成分、(B)成分、および(D)成分を(C)成分に均一に溶解し、ポジ型レジスト組成物13を調製した。

(A)成分としては、ヒドロキシスチレン単位64モル%、1-エトキシー1-エチルオキシスチレン単位36モル%構成単位からなる共重合体を用いた。調製した(A)成分の質量平均分子量は8000であった。

(B)成分としては、トリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート5質量部を用いた。

(C)成分としては、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートと乳酸エチルの混合溶媒(質量比6:4)1900質量部を用いた。

(D)成分としては、トリオクチルアミン0.71質量部を用いた。

次いで、ポジ型レジスト組成物13をシリコンウェーハ上に回転塗布し90°Cで90秒間加熱し膜厚150nmのレジスト塗膜を設けた。これを未露光塗膜という。他方、上記レジスト塗膜に対して露光装置NSR-S203B(ニコン社製、NA(開口数)=0.60)により、KrFエキシマレーザー(248nm)を用いて目視で確認できる大面積(約10mm²)領域を露光した。なお露光量は12mJ/cm²であった。次に110°C、90秒間の条件でPEB処理した。

次いで、実施例14と同様にして未露光塗膜と露光塗膜の膜厚の変化をQCMにより測定し、同様な浸漬時間に対する膜厚値のグラフを得た。本比較例におけるこのグラフをグラフ-6(図6)とする。

また、実施例14と同様にして測定開始から10秒間以内の最大の膜厚増加量を求めたところ、未露光塗膜は0. nm、露光塗膜は1.55nmであり、10秒間以内の最大の膜厚減少量は、未露光塗膜で0.27nm、露光塗膜で0 nmであった。

[比較例8]

下記の(A)成分、(B)成分、および(D)成分を(C)成分に均一に溶解し、ポジ型レジスト組成物14を調製した。

(A)成分としては、ヒドロキシスチレン単位60モル%、スチレン単位15モル%及びtert-ブチルアクリレート単位25モル%構成単位からなる共重合体を用いた。調製した(A)成分の質量平均分子量は12000であった。

(B)成分としては、トリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート5質量部を用いた。

(C)成分としては、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートと乳酸エチルの混合溶媒(質量比6:4)1900質量部を用いた。

(D)成分としては、トリオクチルアミノ.71質量部を用いた。

次いで、ポジ型レジスト組成物14をシリコンウェーハ上に回転塗布し115°Cで90秒間加熱し膜厚150nmのレジスト塗膜を設けた。これを未露光塗膜という。他方、上記レジスト塗膜に対して露光装置NSR-S203B(ニコン社製、NA(開口数)=0.60)により、KrFエキシマレーザー(248nm)を用いて目視で確認できる大面積(約10mm²μm)領域を露光した。

なお露光量は 1.2 mJ/cm^2 であった。次に 115°C 、90秒間の条件で PEB 处理した。

次いで、実施例 1-4 と同様にして未露光塗膜と露光塗膜の膜厚の変化を QCM により測定し、同様な浸漬時間に対する膜厚値のグラフを得た。本比較例におけるこのグラフをグラフ-7 (図 7) とする。

また、実施例 1-4 と同様にして測定開始から 10 秒間以内の最大の膜厚増加量を求めたところ、未露光塗膜は 1.13 nm 、露光塗膜は 0.22 nm であり、10 秒間以内の最大の膜厚減少量は、未露光塗膜と露光塗膜とともに 0 nm であった。

[比較例 9]

比較例 1 で用いたポジ型レジスト組成物 1-0において、トリエタノールアミンをトリオクチルアミン 0.71 質量部に変え、さらに (B) 成分をトリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート単独で 5 質量部に変えた以外は同様なポジ型レジスト組成物 1-0- (1) を調製した。

次いで、実施例 1-4 と同様にして未露光塗膜と露光塗膜の膜厚の変化を QCM により測定し、同様な浸漬時間に対する膜厚値のグラフを得た。本比較例におけるこのグラフをグラフ-8 (図 8) とする。また、実施例 1-4 と同様にして測定開始から 10 秒間以内の最大の膜厚増加量を求めたところ、未露光塗膜は 0.61 nm 、露光塗膜は 1.49 nm であり、10 秒間以内の最大の膜厚減少量は、未露光塗膜、露光塗膜とともに 0 nm であった。

[実施例 1-9]

実施例 2 で用いたポジ型レジスト組成物 2 において、(B) 成分として、オニウム塩の混合物からトリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート 5.0 重量部に変え、さらに ハープチロラクトンを除きプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートと乳酸エチルの混合溶媒(質量比 6:4) 1900 質量部へ変えた以外は同様にしてポジ型レジスト組成物 2- (1) を調製した。

次に、上記で得られたポジ型レジスト組成物 2- (1) を用いて、レジストパターンの形成を行った。

まず、有機系反射防止膜組成物「A R - 1 9」（商品名、S h i p l e y社製）を、スピナーナーを用いてシリコンウェーハ上に塗布し、ホットプレート上で215°C、60秒間焼成して乾燥させることにより、膜厚82nmの有機系反射防止膜を形成した。そして、上記で得られたポジ型レジスト組成物2-（1）を、スピナーナーを用いて反射防止膜上に塗布し、ホットプレート上で115°C、90秒間プレベークして、乾燥させることにより、反射防止膜上に膜厚200nmのレジスト層を形成した。

次に、マスクパターンを介して、露光装置N S R - S 3 0 2 B（ニコン社製、NA（開口数）=0.60, 2/3輪帯）により、A r Fエキシマレーザー（193nm）を用いて選択的に照射した。そして、模擬的浸漬露光処理として、該露光後のレジスト層を設けたシリコンウェーハを回転させながら、23°Cにて純水を2分間滴下しつづけた。

次に115°C、90秒間の条件でP E B処理し、さらに23°Cにてアルカリ現像液で60秒間現像した。アルカリ現像液としては2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いた。

このようにして得られた130nmのラインアンドスペースが1:1となるレジストパターンを走査型電子顕微鏡（S E M）により観察し、またそのときの感度（E o p）を求めた。

本実施例のレジスト組成物2-（1）においては、E o pは18.77mJ/cm²であった。これをX2とする。また、レジストパターンは、T-トップ形状ではなく、また表面荒れも見られず、良好なものであった。

一方、本実施例のレジスト組成物2-（1）を用いて、上記模擬的浸漬露光処理を行なわず、従来行われている通常露光のリソグラフィー工程にて、すなわち上記模擬的浸漬露光処理を行なわない以外は、同様な工程にてレジストパターンの形成を行ったところ、E o pは19.03mJ/cm²であった。これをX1とする。

次いで、[(X2/X1)-1]×100の式から、その絶対値を求めたところ、1.4であった。通常露光の感度に対する模擬的浸漬露光処理の感度比を求めたところ（19.03/18.77）、1.01であった。また、レジストパターン

はTートップ形状ではなく、また表面荒れも見られず、良好なものであった。

[実施例20～25]

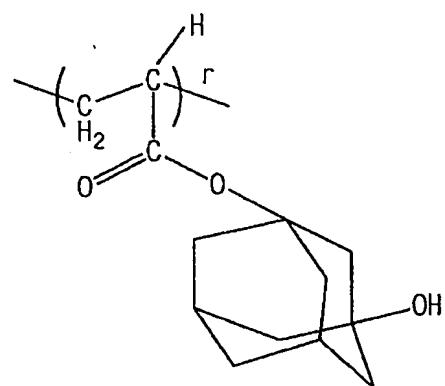
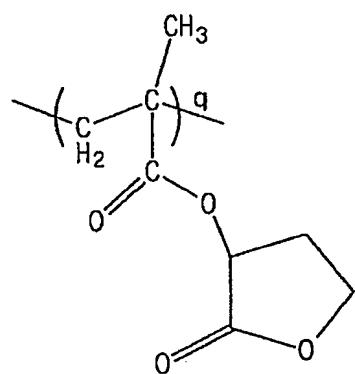
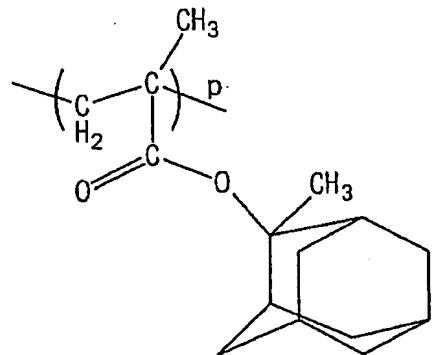
実施例19において、(A)成分を表4に示す各樹脂に変えた以外は同様にしてそれぞれの実施例におけるポジ型レジスト組成物を調製した。

次いで、実施例19において、プレベークとPEB温度を表4に示すように変えた以外は同様にして、模擬的浸漬露光処理を行って得られた感度X2と模擬的浸漬露光処理を行わずに得られた感度X1を求めた。そして、これらから $[(X_2 - X_1) - 1] \times 100$ の式よりその絶対値を求めた。これらを表4に示す。また、レジストパターン形状は模擬的浸漬露光処理を行っても、すべての実施例において、若干の差はあるが、Tートップ形状ではなく、また表面荒れも見られず、比較的良好なものであった。

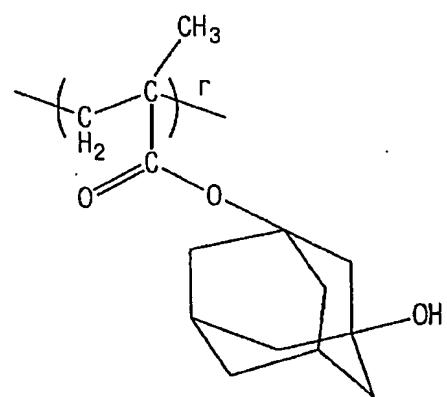
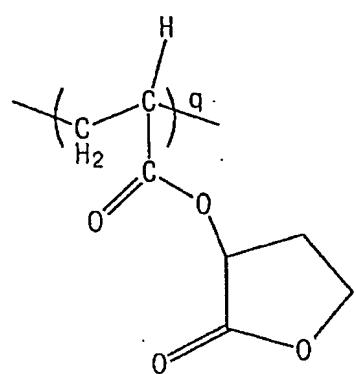
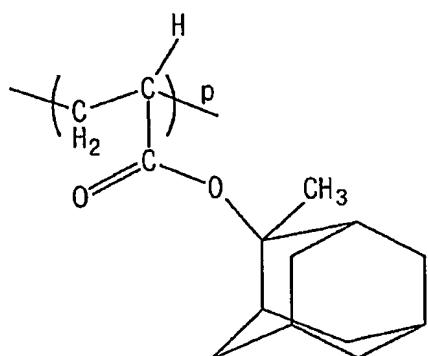
[表4]

	(A)成分のポリマー	プレベーク/ PEB (°C)	X2	X1	絶対値
実施例20	[化27] 質量平均分子量1万 p,q,r=40,40,20 (モル%)	115/115	11.87	11.51	3.1
実施例21	[化28] 質量平均分子量1万 p,q,r=40,40,20 (モル%)	90/85	26.25	25.86	1.5
実施例22	[化29] 質量平均分子量1万 p,q,r=40,40,20 (モル%)	130/130	10.57	10.51	0.6
実施例23	[化30] 質量平均分子量1万 p,q,r=40,40,20 (モル%)	90/80	21.21	21.49	1.3
実施例24	[化31] 質量平均分子量1万 p,q,r=40,30,30 (モル%)	95/90	17.54	17.02	3.0
実施例25	[化32] 質量平均分子量1万 p,q,r=50,30,20 (モル%)	105/100	10.19	10.36	1.6

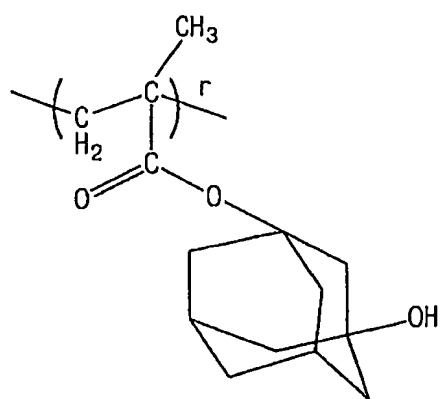
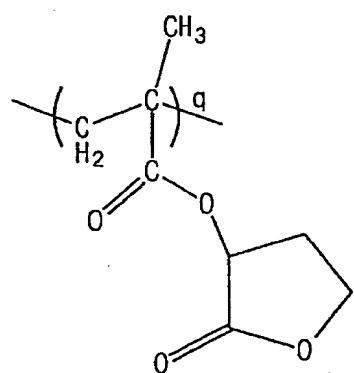
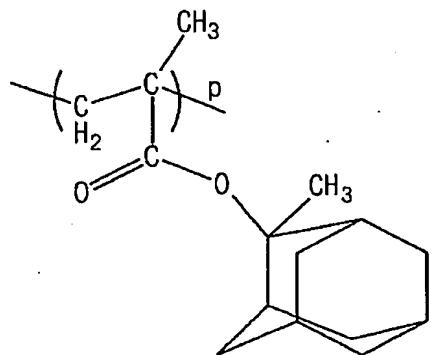
[化27]



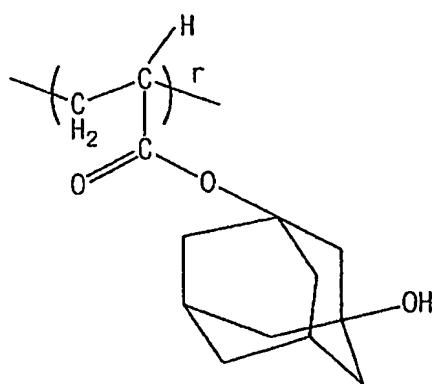
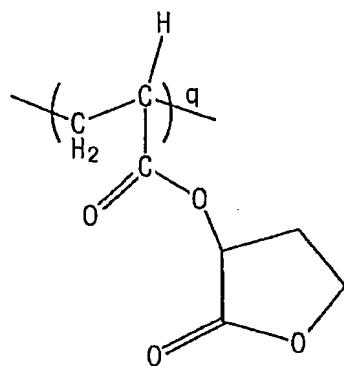
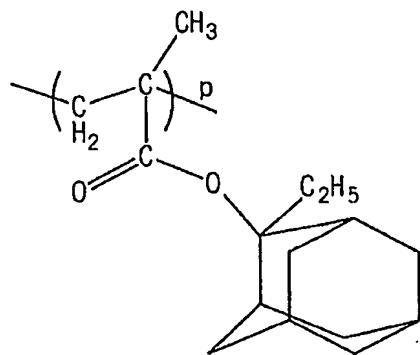
[化28]



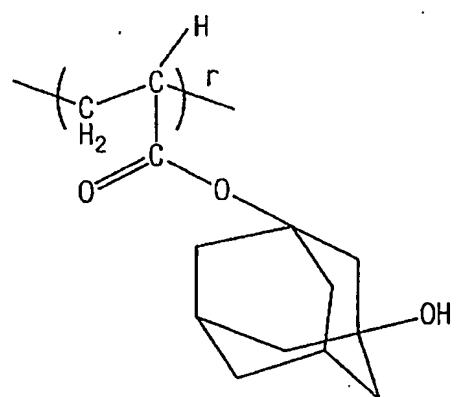
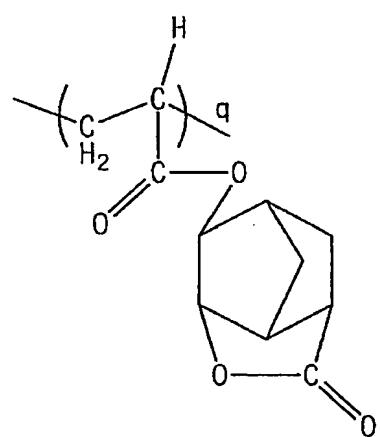
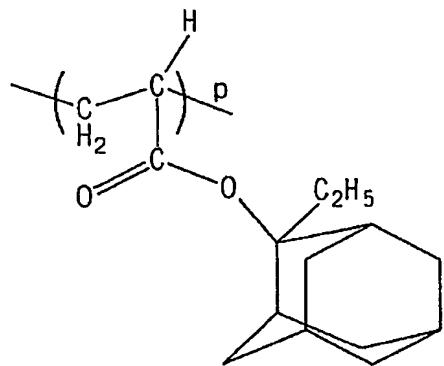
[化29]



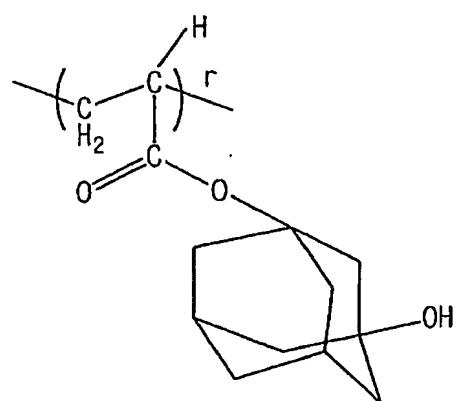
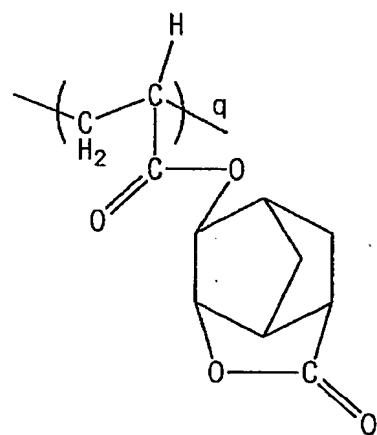
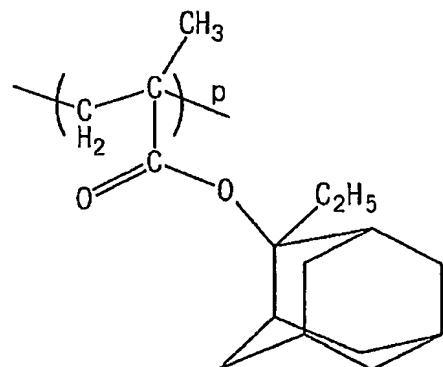
[化30]



[化31]



〔化32〕

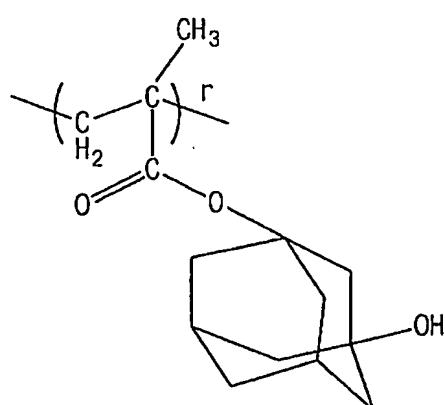
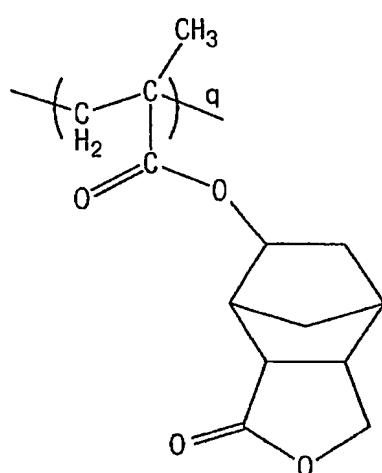
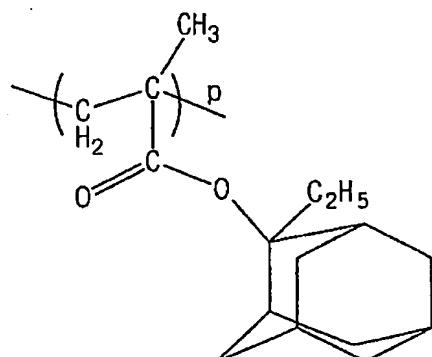


[実施例 26]

下記の (A) 成分、(B) 成分、および (D) 成分を (C) 成分に均一に溶解し、ポジ型レジスト組成物を調製した。

(A) 成分としては、[化 33] に示した 3 種の構成単位からなるメタクリル酸エステルの共重合体であってその重合に際し、連鎖移動剤として $\text{HS}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CF}_3)_2-\text{OH}$ を用いることにより、共重合体の末端に $\text{C}(\text{CF}_3)_2-\text{OH}$ 基を導入した共重合体 100 質量部を用いた。(A) 成分の調製に用いた各構成単位 p 、 q 、 r の比は、 $p = 40$ モル%、 $q = 40$ モル%、 $r = 20$ モル%とした。なお、該共重合体はジカルボン酸の無水物含有構成単位およびフェノール性水酸基含有構成単位を有さない。調製した (A) 成分の質量平均分子量は 6400 であった。

〔化33〕



(B) 成分としては、トリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート3.7質量部と、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネー

ト 1. 0 質量部を用いた。

(C) 成分としては、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートと乳酸エチルとの混合溶媒(質量比 6 : 4) 900 質量部を用いた。

(D) 成分としては、トリスー2-(2-メトキシ(エトキシ)エチルアミン0.8 質量部を用いた。

次に、上記で得られた該ポジ型レジスト組成物を用いて、レジストパターンの形成を行った。

まず、有機系反射防止膜組成物「D U V - 4 2」(商品名、ブリューワ・サイエンス社製)を、スピナーナーを用いてシリコンウェーハ上に塗布し、ホットプレート上で 185°C、60 秒間焼成して乾燥させることにより、膜厚 65 nm の有機系反射防止膜を形成した。そして、上記で得られたポジ型レジスト組成物を、スピナーナーを用いて反射防止膜上に塗布し、ホットプレート上で 125°C、90 秒間プレベークして、乾燥させることにより、反射防止膜上に膜厚 350 nm のレジスト層を形成した。

次に、バイナリマスクパターンを介して、露光装置 N S R - S 2 0 3 B (ニコン社製、NA(開口数) = 0.68, 2/3 輪帯)により、KrF エキシマーライザー (248 nm) を用いて選択的に照射した。そして、模擬的浸漬露光処理として、該露光後のレジスト層を設けたシリコンウェーハを回転させながら、23°C にて純水を 2 分間滴下しつづけた。

次に 110°C、90 秒間の条件で P E B 処理し、さらに 23°C にてアルカリ現像液で 60 秒間現像した。アルカリ現像液としては 2.38 質量% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いた。

このようにして得られた 150 nm のラインアンドスペースが 1 : 1 となるレジストパターンを走査型電子顕微鏡 (S E M) により観察し、またそのときの感度 (E o p) を求めた。

本実施例のポジ型レジスト組成物においては、E o p は 33.2 mJ/cm² であった。これを X2 とする。また、レジストパターンは、T-トップ形状ではなく、また表面荒れも見られず、良好なものであった。

一方、本実施例のポジ型レジスト組成物を用いて、上記模擬的浸漬露光処理を

行なわざ、従来行われている通常露光のリソグラフィー工程にて、すなわち上記模擬的浸漬露光処理を行なわない以外は、同様な工程にてレジストパターンの形成を行ったところ、 E_{op} は 32.1 mJ/cm^2 であった。これをX1とする。

次いで、 $[(X2/X1) - 1] \times 100$ の式から、その絶対値を求めたところ、3.4であった。通常露光の感度に対する模擬的浸漬露光処理の感度比を求めたところ $(33.2/32.1)$ 、1.03であった。また、レジストパターンはTトップ形状ではなく、また表面荒れも見られず、良好なものであった。

また、コンタクトホールパターンの形成をマスクをハーフトーンマスクに代えた以外同様にして形成したところ、模擬的浸漬露光処理した場合も、模擬的浸漬露光処理しない場合も共に孔径 160 nm のホールレジストパターンが形成され、そのレジストパターンはTトップ形状ではなく、また表面荒れも見られず、良好なものであった。

[実施例27～31]

実施例27～31において、表5に示すような組成でそれぞれの実施例におけるポジ型レジスト組成物を調製し、表6で示す実装条件に変更したこと以外は、実施例4と同様な方法を用いて、「2光束干渉光をプリズムを介して照射することによって、パターン露光光をシミュレートした2光束干渉露光装置（株式会社ニコン社製の実験装置）」を用い、浸漬溶媒に純水を、光源に波長 193 nm のArFエキシマレーザーを用いて、浸漬露光（評価試験2）を行った。その結果を表7に示した。

[表 5]

	(A)成分	(B)成分	(C)成分	(D)成分
実施例 27	[化21]の樹脂 質量平均分子量10000 p、q、r=50,30,20(モル比) (100 質量部)	トリフェニルスルホニウムナフカルオブタンスルホネート(3.5 質量部) 4-メチルフェニルジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート (1.0 質量部)	EL/PGMEA=4/6(質量比) (2400質量部)	トリエタノールアミン (0.3質量部)
実施例 28	[化33]の樹脂 質量平均分子量6400 p、q、r=40,40,20(モル比) (100 質量部)	トリフェニルスルホニウムナフカルオブタンスルホネート(3.5 質量部) トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート(0.75 質量部) (100 質量部)	EL/PGMEA=4/6(質量比) (2400質量部)	トリス-2-(2-メトキシ (エトキシ)エチルアミン (1.2質量部)
実施例 29	[化21]の樹脂 質量平均分子量10000 p、q、r=50,30,20(モル比) (100 質量部)	トリフェニルスルホニウムナフカルオブタンスルホネート (10 質量部)	EL/PGMEA=4/6(質量比) (2400質量部)	トリオクチルアミン (1.42質量部)
実施例 30	[化34]の樹脂 質量平均分子量8900 p、q、r=40,40,20(モル比) (100 質量部)	トリフェニルスルホニウムナフカルオブタンスルホネート (7 質量部)	EL/PGMEA=4/6(質量比) (2400質量部)	トリス-2-(2-メトキシ (エトキシ)エチルアミン (1.0質量部)
実施例 31	[化34]の樹脂 質量平均分子量14000 p、q、r=50,30,20(モル比) (100 質量部)	トリフェニルスルホニウムナフカルオブタンスルホネート (7 質量部)	EL/PGMEA=4/6(質量比) (2400質量部)	トリス-2-(2-メトキシ (エトキシ)エチルアミン (1.0質量部)

〔表6〕

	基板	有機系反射防止膜	反射防止膜形成条件	レジスト膜厚	PAB	PEB	現像
実施例 27	8インチ シリコンウェーハ	ARC29 (膜厚77nm)	205°C/60秒	110nm	125°C/90 秒	115°C/90秒	2.38%TMAH (23°C/60秒)
実施例 28	8インチ シリコンウェーハ	ARC29 (膜厚77nm)	205°C/60秒	110nm	125°C/90 秒	115°C/90秒	2.38%TMAH (23°C/60秒)
実施例 29	8インチ シリコンウェーハ	ARC29 (膜厚77nm)	205°C/60秒	110nm	90°C/90秒	115°C/90秒	2.38%TMAH (23°C/60秒)
実施例 30	8インチ シリコンウェーハ	ARC29 (膜厚77nm)	205°C/60秒	110nm	100°C/90 秒	115°C/90秒	2.38%TMAH (23°C/60秒)
実施例 31	8インチ シリコンウェーハ	ARC29 (膜厚77nm)	205°C/60秒	110nm	100°C/90 秒	115°C/90秒	2.38%TMAH (23°C/60秒)

〔表7〕

	実施例27	実施例28	実施例29	実施例30	実施例31
溶媒	水	水	水	水	水
ターデットのライン幅 (解像性nm)	55	55	55	55	55
ターデットのピッチ (nm)	110	110	110	110	110
得られたパターンのライン幅 (解像性nm)	47.9	54.5	56.7	71.8	56
得られたパターンのピッチ (nm)	109.5	111.5	110.8	111.6	108.7
LER (ラインエンジラフネス)	3.6	3.1	2.4	5.4	3.8
露光量 (mJ/cm ²)	3.2	6.4	3.2	3.2	3.2

表7の結果から明らかな様に、これらのレジスト組成物をイマージョンリソグラフィーに適用すれば、例えばライン幅55 nm、ピッチ110 nm程度までは十分に解像可能であることが明らかとなった。また、レジストパターン形状については、矩形性が高いものであり、LERも良好であった。

[実施例32]

実施例1のレジスト組成物を用いて、有機反射防止膜を用いなかったこと以外は、実施例1と同様な方法で膜厚150 nmのレジスト膜を形成した。前記レジスト膜を水に完全に浸漬させた状態で、簡易型露光装置VUVES4500（リソテックジャパン株式会社製）を用いて、ArFエキシマレーザー（193 nm）でオープンフレーム露光（マスクを介さないで露光）した。次に、ホットプレート上で115°C、90秒の条件でPEBを施し、さらに23°Cにてアルカリ現像液で60秒間現像した。アルカリ現像液としては2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いた。その際の感度は4.5 mJ/cm²であり、光が当たった部分は完全に溶けきっていた。

[比較例10]

実施例32において、レジスト膜を水に浸漬させなかったこと以外は同様な方法を用いてレジスト膜を形成し、露光し、PEB処理し、現像した。その際の感度は4.5 mJ/cm²であり、光が当たった部分が完全に溶けきっていた。

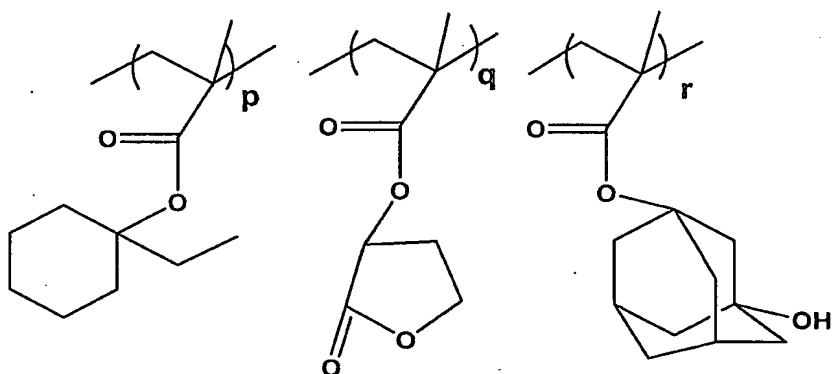
実施例32と比較例10の結果から、水に浸漬させて露光する場合と、通常の露光とで比べて、大きな違いは見受けられなかった。従って、実際の液浸露光装置を用いた場合でも、液浸媒体によって影響がないことが予想される。

[実施例33]

下記の (A) 成分、(B) 成分、(D) 成分およびその他の成分を (C) 成分に均一に溶解し、ポジ型レジスト組成物を調製した。

(A) 成分としては、下記〔化 3 4〕に示した 3 種の構成単位からなるメタクリル酸エステル共重合体 100 質量部を用いた。(A) 成分の調製に用いた各構成単位 p 、 q 、 r の比は、 $p = 40$ モル%、 $q = 40$ モル%、 $r = 20$ モル%とした。なお、該共重合体はジカルボン酸の無水物含有構成単位およびフェノール性水酸基含有構成単位を有さない。調製した (A) 成分の質量平均分子量は 8900 であった。

〔化 3 4〕



(B) 成分としては、トリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート 5.0 質量部を用いた。

(D) 成分としては、トリエタノールアミン 0.3 質量部を用いた。

(C) 成分としては、乳酸エチルとプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートとの混合溶媒 (質量比 4 : 6) を用いて、レジスト固形分濃度が 4.3 質量% となるように調製した。

上記のようにして製造したポジ型レジスト組成物を用いて、プリベーク (PAB) を 100 °C で 90 秒間、PEB を 110 °C で 90 秒間に変更したこと以外は実施例 1 と同様にして、模擬的浸漬露光処理を含めたパターン形成を行なった。その際の、130 nm のラインアンドスペースが 1 : 1 となるレジストパターンを走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察し、

またそのときの感度 (E_{op}) を求めた。その E_{op} を求めたところ、15.3 mJ/cm² であった。これを X2 とする。また、レジストパターンは、表面荒れも見られず、良好なものであった。

一方、本実施例のレジスト組成物を用いて、上記模擬的浸漬露光処理を行なわず、従来行われている通常露光のリソグラフィー工程、すなわち上記模擬的浸漬露光処理を行なわない以外は、同様な方法にてレジストパターンの形成を行ったところ、 E_{op} は 14.7 mJ/cm² であった。これを X1 とする。

次いで、 $[(X2/X1) - 1] \times 100$ の式から、その絶対値を求めたところ、4.0 であった。通常露光の感度に対する模擬的浸漬露光処理の感度比を求めたところ (15.3/14.7)、1.04 であった。また、レジストパターンは、T-トップ形状ではなく、表面荒れも見られず、良好なものであった。

[参考例 1]

レジスト組成物を塗布しない石英基板を用いて、実施例 14 と同様にして QCM により測定し、グラフを得た (図 9)。

[参考例 2]

ポリスチレンとポリ t-オクチルメタクリレートを溶媒に溶解したものを用いて実施例 14 と同様にして QCM により測定し、グラフを得た (図 10)。

膜厚値の変動が少なく、本発明の考察を裏付ける結果が得られた。

以上のすべての実施例と比較例、すなわち評価試験 1, 2、及び 3 より総合して本発明はイマージョンリソグラフィにおいて、極めて好適であることがわかる。

産業上の利用可能性

本発明は、イマージョンリソグラフィー工程において使用される溶媒に対して安定であり、感度、レジストパターンプロファイル形状に優れる、レジスト組成物、及びこれらレジスト組成物を用いるレジストパターン形成方法を提供するから産業上きわめて有用である。

請求の範囲

1. 浸漬露光する工程を含むレジストパターン形成方法に用いられるレジスト組成物であって、該レジスト組成物を用いて形成した塗膜を露光して又は未露光のまま水に浸漬し、次いで該浸漬状態で水晶振動子法により該塗膜の膜厚の変化を測定したとき、露光後塗膜と未露光後塗膜の両方において、それらの塗膜の測定開始から10秒間以内の最大の膜厚増加量が1.0nm以下であることを特徴とするレジスト組成物。
2. 浸漬露光する工程を含むレジストパターン形成方法に用いられるレジスト組成物であって、波長193nmの光源を用いた通常露光のリソグラフィー工程により130nmのラインアンドスペースが1対1となるレジストパターンを形成したときの感度をX1とし、他方、同193nmの光源を用いた通常露光のリソグラフィー工程において、選択的露光と露光後加熱（PEB）の間に上記浸漬露光の溶媒をレジスト膜と接触させる工程を加えた模擬的浸漬リソグラフィー工程により同130nmのラインアンドスペースが1対1となるレジストパターンを形成したときの感度をX2としたとき、 $[(X2/X1) - 1] \times 100$ の絶対値が8.0以下であることを特徴とするポジ型レジスト組成物。
3. 浸漬露光する工程を含むレジストパターン形成方法に用いられるレジスト組成物であって、波長193nmの光源を用いた通常露光のリソグラフィー工程により160nmのラインアンドスペースが1対1となるレジストパターンを形成したときの感度をX1' とし、他方、同193nmの光源を用いた通常露光のリソグラフィー工程において、選択的露光と露光後加熱（PEB）の間に上記浸漬露光の溶媒をレジスト膜と接触させる工程を加えた模擬的浸漬リソグラフィー工程により同160nmのラインアンドスペースが1対1となるレジストパターンを形成したときの感度をX2' としたとき、 $[(X2'/X1') - 1] \times 100$ の絶対値が8.0

以下であることを特徴とするネガ型レジスト組成物。

4. 浸漬露光する工程を含むレジストパターン形成方法に用いられるレジスト組成物であって、

酸解離性溶解抑制基を有し、酸の作用によりアルカリ可溶性が増大する樹脂成分（A）と、露光により酸を発生する酸発生剤成分（B）と、（A）成分及び（B）成分を溶解する有機溶剤（C）とを含み、前記（A）成分は、（a 1）酸解離性溶解抑制基を有する（メタ）アクリル酸エステルから誘導される構成単位を有し、かつ（a 0）（a 0-1）ジカルボン酸の無水物含有構成単位および（a 0-2）フェノール性水酸基含有構成単位を有さないことを特徴とするポジ型レジスト組成物。

5. 前記浸漬露光する工程において、当該レジスト組成物からなるレジスト層と露光装置の最下位置のレンズ間を、空気の屈折率よりも大きくかつ前記レジスト層の有する屈折率よりも小さい屈折率を有する溶媒で満たすレジストパターン形成方法に用いられるものであることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のレジスト組成物。

6. 前記（A）成分は、前記（a 1）単位及び（a 2）ラクトン単位を有する（メタ）アクリル酸エステルから誘導される構成単位を有し、かつ前記（a 0）単位を有さないことを特徴とする請求項4に記載のポジ型レジスト組成物。

7. 前記（A）成分における前記各構成単位（a 1）及び（a 2）のそれぞれの含有量が、（a 1）20～60モル%、及び（a 2）20～60モル%である請求項6に記載のポジ型レジスト組成物。

8. 前記（A）成分が、さらに、（a 3）アルコール性水酸基含有多環式基を有する（メタ）アクリル酸エステルから誘導される構成単位を有す

る請求項 4 に記載のポジ型レジスト組成物。

9. 前記 (A) 成分における前記各構成単位 (a 1) ~ (a 3) のそれぞれの含有量が、(a 1) 20~60モル%、(a 2) 20~60モル%、及び (a 3) 5~50モル%である請求項 8 に記載のポジ型レジスト組成物。

10. 前記 (A) 成分が、さらに、前記 (a 1) 単位の酸解離性溶解抑制基、前記 (a 2) 単位のラクトン単位、および前記 (a 3) 単位のアルコール性水酸基含有多環式基のいずれとも異なる多環式基を含む構成単位 (a 4) を有する (メタ) アクリル酸エステルから誘導される構成単位を有する請求項 8 に記載のポジ型レジスト組成物。

11. 前記 (A) 成分における前記各構成単位 (a 1) ~ (a 4) のそれぞれの含有量が、(a 1) 25~50モル%、(a 2) 25~50モル%、(a 3) 10~30モル%、及び (a 4) 3~25モル%である請求項 10 に記載のポジ型レジスト組成物。

12. 前記 (A) 成分が、メタクリル酸エステルから誘導される構成単位と、アクリル酸エステルから誘導される構成単位を、ともに有することを特徴とする請求項 4 に記載のポジ型レジスト組成物。

13. さらに、含窒素有機化合物 (D) を含む請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のポジ型レジスト組成物又はネガ型レジスト組成物。

14. 前記空気の屈折率よりも大きくかつ前記レジスト層の有する屈折率よりも小さい屈折率を有する溶媒が、水である請求項 5 に記載のレジスト組成物。

15. 請求項1～4のいずれかに記載のレジスト組成物を用いるレジストパターン形成方法であって、浸漬露光する工程を含むことを特徴とするレジストパターンの形成方法。

16. 前記浸漬露光する工程において、レジスト組成物からなるレジスト層を形成した後、当該レジスト層と露光装置の最下位置のレンズ間を空気の屈折率よりも大きくかつ前記レジスト層の有する屈折率よりも小さい屈折率を有する溶媒で満たすことを特徴とする請求項15に記載のレジストパターン形成方法。

1/5

図 1

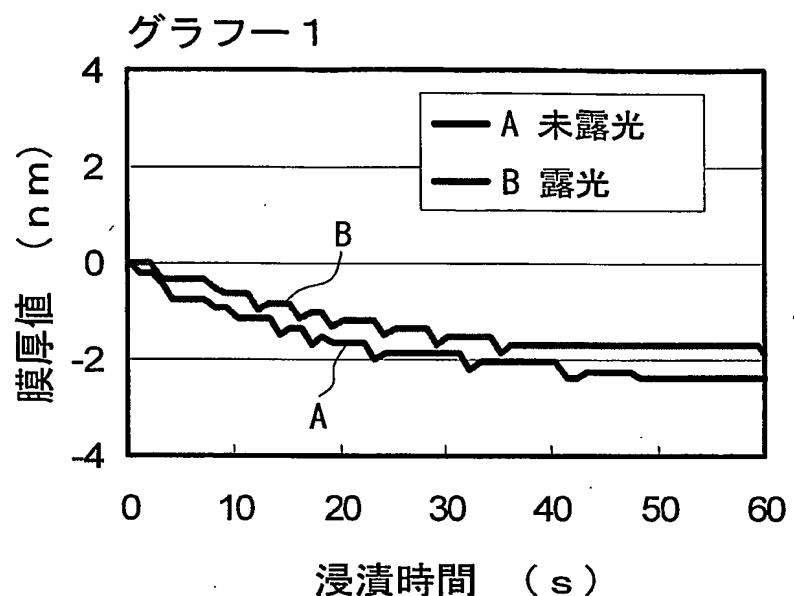
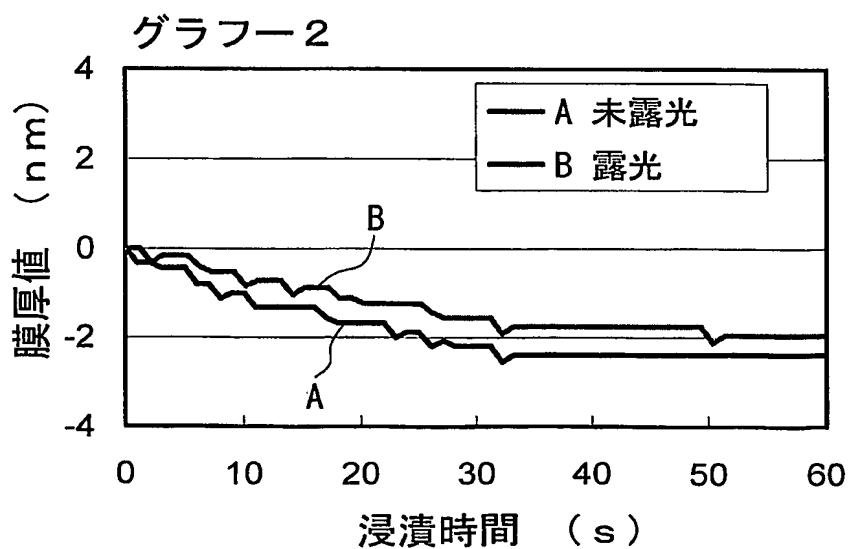


図 2



2/5

図 3

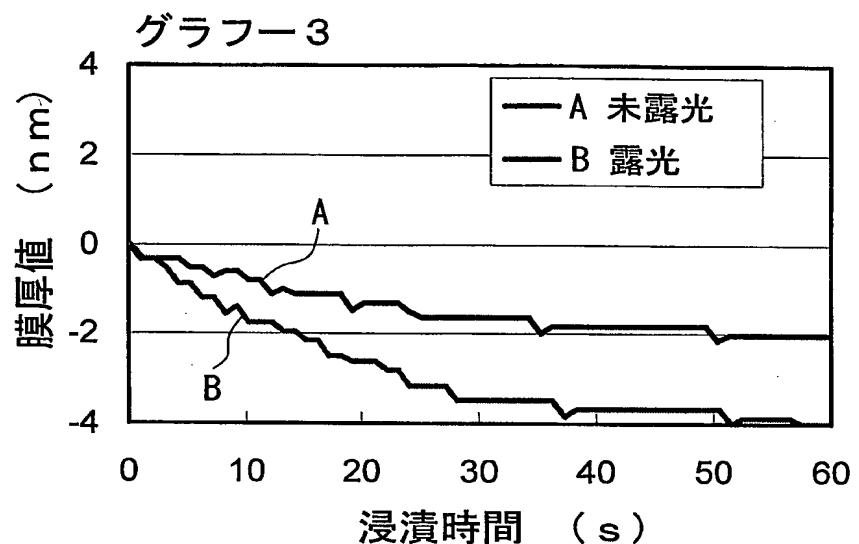
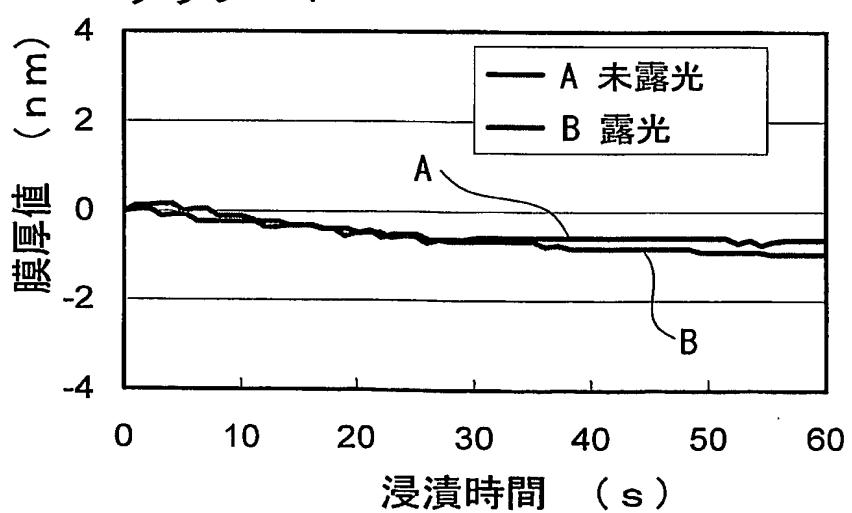


図 4



3/5

図 5

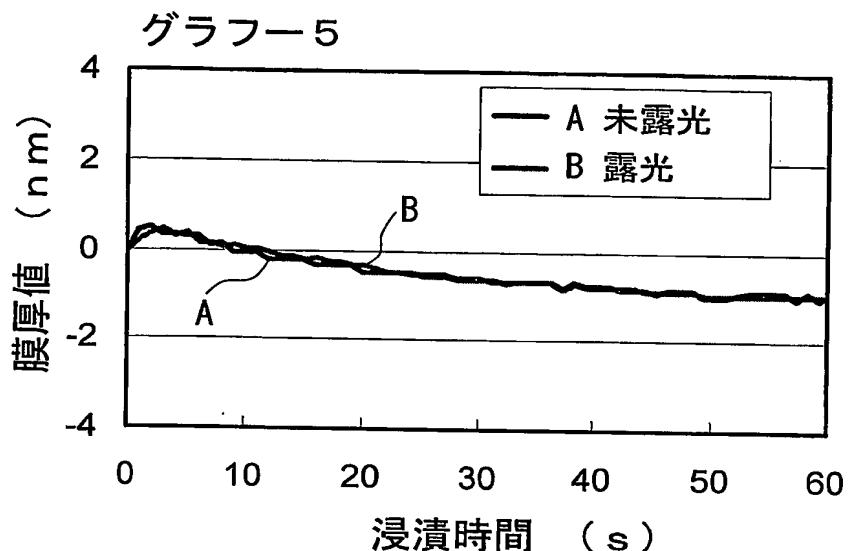
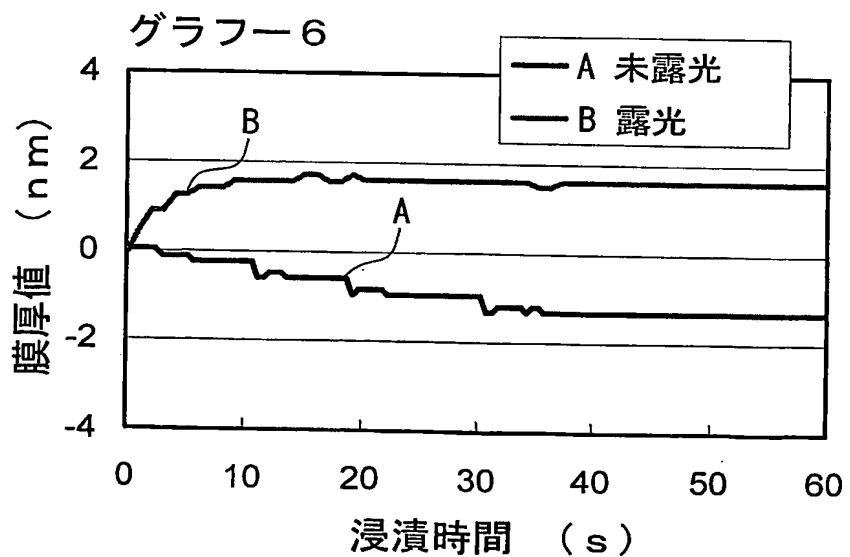


図 6



4/5

図 7

グラフー7

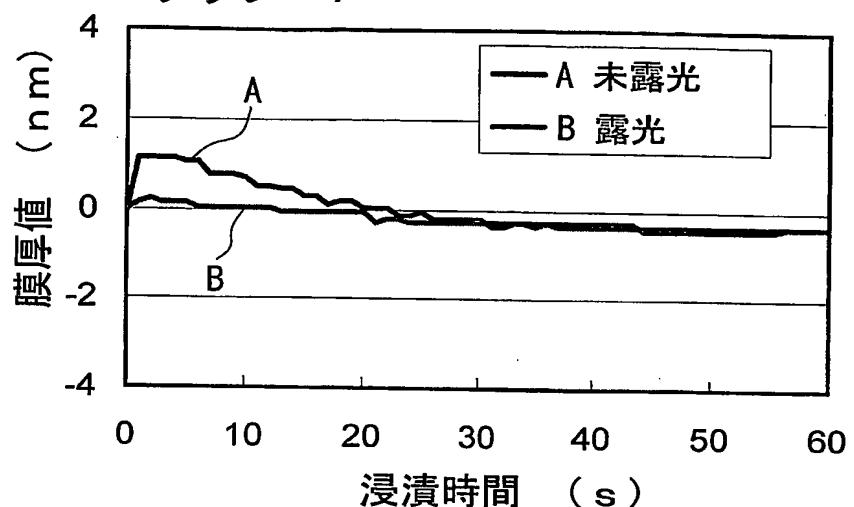
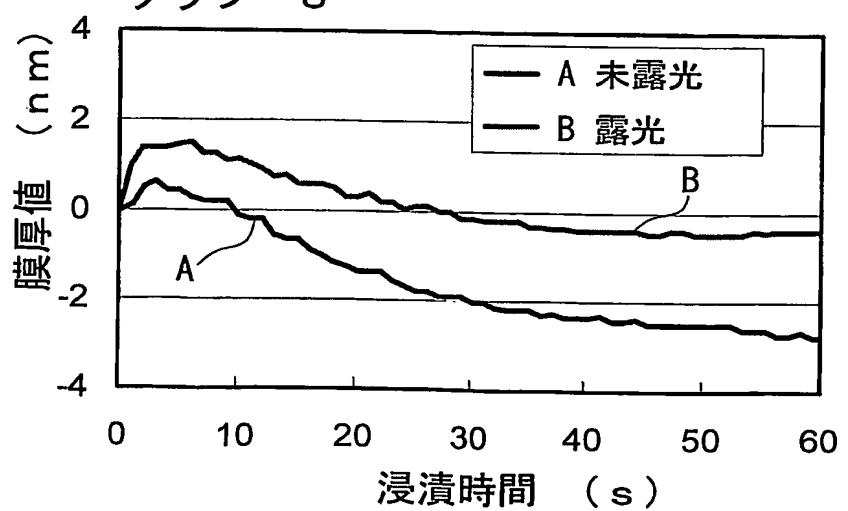


図 8

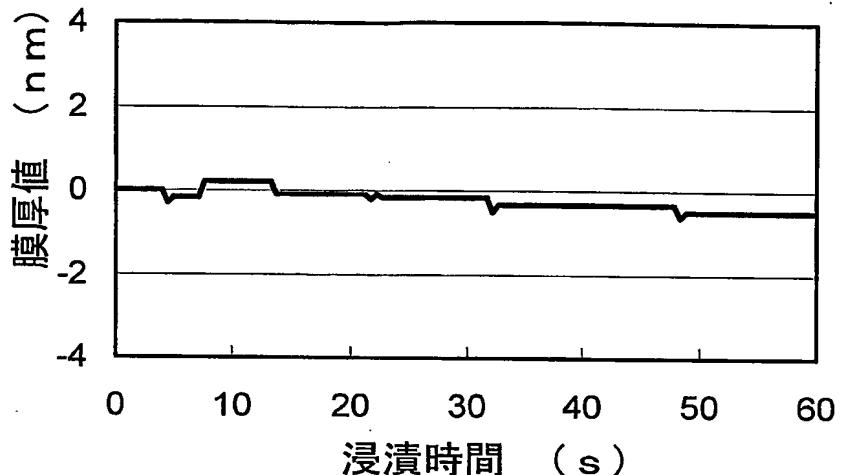
グラフー8



5/5

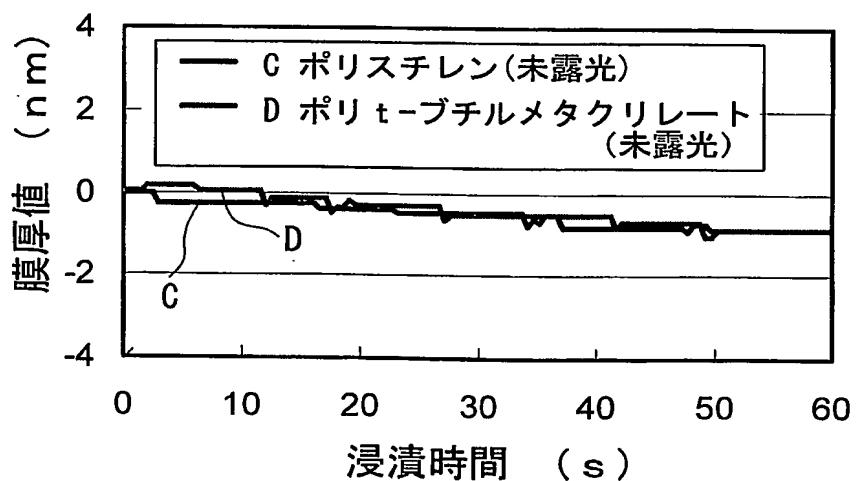
図 9

石英基板



レジストを塗布しない基板だけの状態で、水浸漬実験を行った。

図 10



ポリスチレン(Polystyrene)およびポリ t-ブチルメタクリレート(poly ter-butylmethacrylate)を塗布した基板で水浸漬実験を行った。
試料溶液の溶媒は、他のサンプル同様乳酸エチルとPGMAEの混合物とした。
他の条件は、すべて他の実験と同じとした。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/000704

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ G03F7/038, 7/039, H01L21/027

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ G03F7/004-7/18, H01L21/027

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6479211 B1 (Sato et al.), 12 November, 2002 (12.11.02), Full text & JP 2000-338674 A	1,2,4-14 15,16 3
X	JP 2002-303980 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 18 October, 2002 (18.10.02), Full text & US 2003/3044715 A1	1,2,4-14 15,16 3
X	US 6495306 B1 (Uetani et al.), 17 December, 2002 (17.12.02), Full text & JP 2001-183836 A	1,2,4-9, 12-14 10,11,15,16 3

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
12 April, 2004 (12.04.04)Date of mailing of the international search report
27 April, 2004 (27.04.04)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/000704

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 644397 B2 (Hada et al.),	1,3,5,14
Y	03 September, 2002 (03.09.02),	13,15,16
A	Full text & JP 2000-206694 A	2,4,6-12
Y	WO 99/49504 A1 (Nikon Corp.),	15,16
A	30 September, 1999 (30.09.99), Full text; all drawings & AU 2747999 A	1-14
Y	JP 11-176727 A (Nikon Corp.),	15,16
A	02 July, 1999 (02.07.99), Full text; all drawings (Family: none)	1-14
Y	JP 62-65326 A (Hitachi, Ltd.),	15,16
A	24 March, 1987 (24.03.87), Full text; all drawings (Family: none)	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2004/000704

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

(See extra sheet)

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
 No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/000704

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

Claims 1 to 16 describes the following four inventions:

1. claims 1, 5, 13 to 16,
2. claim 2,
3. claim 3 and
4. claim 4, 6 to 12

The matter common to the above groups of claims 1 to 4 is a resist composition for use in a process for forming a resist pattern which process comprises an immersion lithography step.

The search has revealed that this resist composition for use in a process for forming a resist pattern which process comprises an immersion lithography step is not novel because it has been disclosed in the following documents:

WO 99/49504 A1 (Nikon Corp.), 30 September, 1999 (30.09.99)

JP 11-176727 A (Nikon Corp.), 02 July, 1999 (02.07.99)

JP 62-65326 A (Hitachi, Ltd.), 24 March, 1987 (24.03.87)

Further, the matter of a composition for a positive resist, which is a matter common to the above second and forth groups of claims, has been found not to be novel on account of the disclosure in the above JP 62-65326 A.

As a result, this common matter (a resist composition for use in a process for forming a resist pattern which process comprises an immersion lithography step) is not a special technical feature in the meaning of PCT Rule 13.2, the second sentence, since a resist composition for use in a process for forming a resist pattern which process comprises an immersion lithography step is fallen within the scope of the prior art.

Accordingly, the above first to forth groups of claims have no common matter.

Since there is no other common matter to be considered to be a special technical matter in the meaning of PCT Rule 13.2, the second sentence among those different inventions, no technical relationship in the meaning of PCT Rule 13.1 can be found among those different inventions.

Therefore, the above first to forth groups of claims do not comply with the requirement of unity of invention.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP2004/000704

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int. C1' G03F7/038, 7/039,
 Int. C1' H01L21/027

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int. C1' G03F7/004-7/18,
 Int. C1' H01L21/027

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2004年
日本国実用新案登録公報	1996-2004年
日本国登録実用新案公報	1994-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	US 6479211 B1 (Sato et al.)	1, 2, 4-14
Y	2002. 11. 12, 全文	15, 16
A	& JP 2000-338674 A	3
X	JP 2002-303980 A (富士写真フィルム株式会社)	1, 2, 4-14
Y	2002. 10. 18, 全文	15, 16
A	& US 2003/3044715 A1	3

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

12. 04. 2004

国際調査報告の発送日

27. 4. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

伊藤 裕美

2H 3209

電話番号 03-3581-1101 内線 3229

C (続き) 関連すると認められる文献		関連する請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
X	US 6495306 B1 (Uetani et al.) 2002. 12. 17, 全文	1, 2, 4-9, 12-14
Y	& JP 2001-183836 A	10, 11, 15, 16
A		3
X	US 644397 B2 (Hada et al.) 2002. 09. 03, 全文	1, 3, 5, 14
Y	& JP 2000-206694 A	13, 15, 16
A		2, 4, 6-12
Y	WO 99/49504 A1 (株式会社ニコン) 1999. 09. 30, 全文, 全図	15, 16
A	& AU 2747999 A	1-14
Y	JP 11-176727 A (株式会社ニコン) 1999. 07. 02, 全文, 全図 (ファミリーなし)	15, 16
A		1-14
Y	JP 62-65326 A (株式会社日立製作所) 1987. 03. 24, 全文, 全図 (ファミリーなし)	15, 16
A		1-14

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT第17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をできる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

特別ページ参照。

1. 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

請求の範囲 1-16 には、次の 4 つの発明が記載されている。

1. 請求の範囲 1, 5, 13-16
2. 請求の範囲 2
3. 請求の範囲 3
4. 請求の範囲 4, 6-12

上記請求の範囲の群 1. 乃至 4. に共通の事項は、浸漬露光する工程を含むレジストパターンに用いられるレジスト組成物である。

しかしながら、調査の結果、この浸漬露光する工程を含むレジストパターンに用いられるレジスト組成物は、以下の文献

WO 99/49504 A1 (株式会社ニコン), 1999. 09. 30,
JP 11-176727 A (株式会社ニコン), 1999. 07. 02,
JP 62-65326 A (株式会社日立製作所), 1987. 03. 24,

に開示されているから、新規でないことが明らかとなった。

また、上記請求の範囲の群 2. 及び 4. は、ポジ型レジスト組成物である点でも共通するが、この点についても上記 JP 62-65326 A に開示されているから、新規でないことが明らかとなった。

結果として、浸漬露光する工程を含むレジストパターンに用いられるレジスト組成物は先行技術の域を出ないから、PCT 規則 13. 2 の第 2 文の意味において、この共通事項（浸漬露光する工程を含むレジストパターンに用いられるレジスト組成物）は、特別な技術的特徴ではない。

したがって、上記請求の範囲の群 1. 乃至 4. に共通の事項はない。

PCT 規則 13. 2 の第 2 文の意味において特別な技術的特徴と考えられる他の共通の事項は存在しないので、それらの相違する発明の間に PCT 規則 13. 1 の意味における技術的な関連を見出すことはできない。

よって、上記請求の範囲の群 1. 乃至 4. は、発明の单一性の要件を満たしていない。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.